



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE POSGRADO DE CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOLOGÍA**

## **GEOQUÍMICA ORGÁNICA DE ALTA RESOLUCIÓN PARA DEFINIR EL MODELO DE COMPARTIMENTACIÓN DE UN CAMPO PETROLERO EN EL SURESTE DE MÉXICO**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
PRESENTA**

**MARCO IBRAHIN ESPINOSA RODRÍGUEZ**

**COMITÉ TUTOR:**

**Dra. Sandra Ortega Lucach  
Instituto Mexicano del Petróleo  
Dra. Claudia Cristina Mendoza Rosales  
Facultad de Ingeniería, UNAM  
Dr. Ricardo Barragán Manzo  
Instituto de Geología, UNAM  
Dra. Sandra Ortega Lucach  
Instituto Mexicano del Petróleo  
Dra. Claudia Cristina Mendoza Rosales  
Facultad de Ingeniería, UNAM  
Dra. Silvia María Chávez Morales  
Petróleos Mexicanos, PEMEX  
Dr. José Manuel Grajales Nishimura  
Instituto de Geología, UNAM  
Dr. Fernando Núñez Useche  
Instituto de Geología, UNAM**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Agradecimientos

A la Dra. Sandra Ortega Lucach, por su paciencia y apoyo incondicional durante su tutoría, por su experiencia y excelente guía, muchas gracias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al cuerpo docente del Instituto de Geología de la UNAM, por hacer de este programa de estudios una experiencia muy gratificante.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme brindado la beca SENER-CONACYT/Hidrocarburos que me permitió sostener mis estudios de posgrado.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todo el apoyo que me ha brindado. A los investigadores de esta institución la Dra. Sandra Ortega, Griselda Abascal, Renato Castro, Leopoldo Gutiérrez, Martha Mayol, Aarón del Valle y Diana Garduño†, por todos sus consejos y apoyo, muchas gracias.

A Petroleos Mexicanos y a la Universidad de Calgary por brindarme y permitirme utilizar los resultados de geoquímica en esta tesis.

A mi comité académico integrado por los Dres. Sandra Ortega, Claudia Mendoza y Ricardo Barragán por todas las observaciones y recomendaciones a mi trabajo, por apoyarme y guiarme durante mis estudios, muchas gracias.

A mi jurado examinador integrado por los Dres. Sandra Ortega, Claudia Mendoza, Silvia María Chávez, Manuel Grajales y Fernando Núñez, por que gracias a sus comentarios y recomendaciones logré elaborar este documento, les agradezco mucho por su paciencia y por ser para mi un ejemplo a seguir. Muchas gracias.

A mis compañeros y amigos del posgrado, con ustedes aprendí y disfruté cada instante en la maestría. Gracias amixes :)

A mi mamá y papá por inspirarme a ser una mejor persona cada día. Gracias Dolores y Óscar† mis logros también son por ustedes y para ustedes.

Atentamente,

Marco Espinosa

## Resumen

Se presenta un modelo de compartimentación geoquímica en planicies de inundación asociadas a sistemas fluviales trenzados para un yacimiento petrolero conformado por areniscas y lutitas de la Formación Paraje Solo del Plioceno Superior ubicado en el Pilar Reforma Akal de la Cuenca Salina del Istmo. La caracterización geoquímica de 12 muestras de aceite crudo presentaron los siguientes resultados: gravedad API (9-12°API), viscosidad (>100,000 Cp), Vanadio (150-218 mg/Kg) y Níquel (16-40 mg/Kg), que indican que se trata de hidrocarburos pesados y extra-pesados. Debido a que los aceites estudiados no presentan compuestos benzoaromáticos, mediante técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masas en el rango de las parafinas normales C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> utilizados para definir la compartimentación, en esta tesis se identificaron y cuantificaron las diferentes clases de compuestos heteroatómicos presentes en la porción polar del aceite crudo, utilizando técnicas de espectrometría de masas de resonancia ión-ciclotrónica por transformada de Fourier (FTICR-MS).

Como resultado, se identificaron los equivalentes de enlaces dobles (DBE) de las clases de compuestos heteroatómicos de oxígeno (O), oxígeno diatómico (O<sub>2</sub>) y nitrógeno (N), y de compuestos de hidrocarburos (HC•), que permiten describir las variaciones en la composición molecular de las muestras de aceite crudo, y establecer el modelo geoquímico de compartimentación del yacimiento que se presenta en esta tesis.

Los niveles de biodegradación en las muestras de aceite crudo, se determinaron mediante el análisis de los espectrogramas de carbazoles (DBE9), benzocarbazoles (DBE12) y dibenzocarbazoles (DBE15), en donde se observa que la mayor variación en su volumen composicional está en los DBE9 (entre 24% y 40%), con mayor estabilidad en los resultados de los DBE12 (>42%) y DBE15 (>24%).

La definición del modelo de compartimentación geoquímica se determinó mediante la interpretación del diagrama ternario de los ácidos nafténicos monocíclicos (DBE2), bicíclicos (DBE3) y tricíclicos (DBE4) presentes en la clase de oxígeno diatómico (O<sub>2</sub>), encontrando cuatro zonas que presentan contenidos similares de estos compuestos, permitiendo conocer su distribución para utilizarlos como una herramienta importante para la toma de decisiones en la recuperación mejorada de aceites crudos pesados y extrapesados, y conocer la distribución de los compartimentos de los hidrocarburos del yacimiento.

## Abstract

A geochemical compartmentalization model in floodplains associated with braided fluvial systems for an oil reservoir made up of sandstones and shale from the Upper Pliocene Paraje Solo Formation located in the Pilar Reforma Akal of the Salina del Istmo Basin is presented. The geochemical characterization of 12 crude oil samples shows the following results: API gravity (9-12°API), viscosity (>100,000 Cp), Vanadium (150-218 mg/Kg) and Nickel (16-40 mg/Kg), which indicate that they are heavy and extra-heavy oils. Due to the fact that the oils studied do not present benzoaromatic compounds, by means of gas chromatography and mass spectrometry techniques in the range of normal paraffins C10-C20 used to define the compartmentalization, the different classes of heteroatomic compounds present in the polar portion of the crude oil were identified and quantified, using Fourier transform ion-cyclotron resonance mass spectrometry (FTICR-MS).

As a result, the double bond equivalents (DBE) of the classes of heteroatomic compounds of oxygen (O), diatomic oxygen (O<sub>2</sub>) and nitrogen (N), and of hydrocarbon compounds (HC•) were identified, defining the variations in the molecular composition of the crude oil samples, to establish the geochemical compartmentalization model of the reservoir. The biodegradation levels in the crude oil samples were determined by analyzing the spectrograms of carbazoles (DBE9), benzocarbazoles (DBE12) and dibenzocarbazoles (DBE15). In this spectrograms is observed that the greatest variation in their compositional volume is in the DBE9 (between 24% and 40%), with greater stability in the DBE12 (>42%) and DBE15 (>24%).

The definition of the geochemical compartmentalization model was determined by interpreting the ternary diagram of the monocyclic (DBE2), bicyclic (DBE3) and tricyclic (DBE4) naphthenic acids present in the class of diatomic oxygen (O<sub>2</sub>). Four zones that show similar contents of these compounds were identified, allowing to know their distribution in the biodegraded heavy oil in the reservoir compartments. This technique can be used as a tool for decision making in the improved recovery of heavy and extra-heavy crude oils, and to know the distribution of the hydrocarbon compartments of the reservoir.

# Contenido

RESUMEN.....	II
ABSTRACT .....	III
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABLAS.....	X
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Planteamiento del problema .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Justificación.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Hipótesis .....</b>	<b>3</b>
<b>1.4 Objetivo .....</b>	<b>4</b>
<b>1.5 Metodología.....</b>	<b>4</b>
<b>1.6 Localización del área de estudio .....</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 2. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Estratigrafía y sedimentología .....</b>	<b>9</b>
2.1.1 Basamento .....	10
2.1.2 Jurásico Superior Oxfordiano .....	10
2.1.3 Jurásico Superior Kimmeridgiano .....	10
2.1.4 Jurásico Superior Tithoniano .....	11
2.1.5 Cretácico Inferior .....	11
2.1.6 Cretácico Superior .....	11
2.1.7 Paleoceno .....	11
2.1.8 Eoceno .....	12
2.1.9 Oligoceno .....	12
2.1.10 Mioceno .....	12
2.1.11 Plioceno-Pleistoceno .....	13
<b>2.2 Geología estructural y tectónica regional .....</b>	<b>15</b>
<b>2.3 Sistema Petrolero del área de estudio .....</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 3. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE ACEITES CRUDOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS EN MUESTRAS DE ACEITE CRUDO Y MUESTRAS DE CANAL. .....</b>	<b>19</b>

<b>3.1 Difracción de rayos X .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Determinación de viscosidad .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Medición de gravedad API .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3 Separación y cuantificación de fracciones del petróleo .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4 Determinación del contenido de azufre .....</b>	<b>25</b>
<b>3.5 Cuantificación del contenido de vanadio y níquel .....</b>	<b>27</b>
<b>3.7 Cromatografía de gases.....</b>	<b>28</b>
<b>3.8 Análisis de hidrocarburos alifáticos y aromáticos .....</b>	<b>30</b>
<b>3.9 Análisis de huellas moleculares .....</b>	<b>32</b>
<b>3.10 Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier .....</b>	<b>33</b>
<b>3.11 Preparación y elaboración de láminas delgadas de sedimentos no consolidados .....</b>	<b>36</b>
<b>3.12 Trasvasado de muestras de aceite crudo para análisis geoquímicos .....</b>	<b>37</b>
 <b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	 <b>39</b>
<b>4.1 Análisis de facies sedimentarias. ....</b>	<b>39</b>
4.1.1 Petrografía de muestras de canal .....	39
4.1.2 Difracción de rayos X en muestras de canal .....	42
4.1.3 Análisis de electrofacies de pozos seleccionados .....	44
4.1.4 Interpretación sedimentológica .....	48
<b>4.2 Caracterización geoquímica de aceites crudos.....</b>	<b>53</b>
4.2.1 Parámetros globales de la caracterización geoquímica .....	54
4.2.2 Facies orgánica y ambiente de depósito de la roca generadora .....	55
4.2.3 Madurez térmica.....	75
4.2.4 Biodegradación .....	86
 <b>CAPÍTULO 5 MODELO DE COMPARTIMENTACIÓN .....</b>	 <b>94</b>
 <b>CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	 <b>98</b>
 <b>REFERENCIAS.....</b>	 <b>100</b>
 <b>Páginas de internet.....</b>	 <b>106</b>
 <b>APÉNDICES .....</b>	 <b>107</b>
<b>Apéndice I. Petrografía de muestras de canal del Pozo-Z .....</b>	<b>107</b>
<i>Pozo Z Intervalo 1295-1300 m. ....</i>	<i>107</i>

Pozo Z Intervalo 1280-1285 m.....	109
Pozo Z Intervalo 1270-1275 m.....	110
Pozo Z Intervalo 1220-1225 m.....	111
Pozo Z Intervalo 1065-1070 m.....	112
Pozo Z Intervalo 1060-1065 m.....	113
Pozo Z Intervalo 1055-1060 m.....	114
Pozo Z Intervalo 990-995 m.....	115
Pozo Z Intervalo 980-985 m.....	116
Pozo Z Intervalo 975-980 m.....	117
Pozo Z Intervalo 940-945 m.....	118
Pozo Z Intervalo 925-930 m.....	119
Pozo Z Intervalo 920-925 m.....	120
Pozo Z Intervalo 855-860 m.....	121
Pozo Z Intervalo 830-835 m.....	122
Pozo Z Intervalo 770-775 m.....	123
Pozo Z Intervalo 750-755m.....	124
Pozo Z Intervalo 640-645m.....	125
Pozo Z Intervalo 630-635m.....	126

**Apéndice II Resultados de difracción de rayos X de muestras de canal del Pozo-Z..... 127**

Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 630-635 m del Pozo Z.....	128
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 640-645m del Pozo Z.....	128
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 750-755m del Pozo Z.....	129
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 770-775 m del Pozo Z.....	129
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 830-835 m del Pozo Z.....	130
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 855-860 m del Pozo Z.....	130
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 920-925 m del Pozo Z.....	131
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 925-930 m del Pozo Z.....	131
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 940-945 m del Pozo Z.....	132
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 975-980 m del Pozo Z.....	132
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 980-985 m del Pozo Z.....	133
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 990-995 del Pozo Z.....	133
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1055-1060 m del Pozo Z.....	134
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1060-1065 m del Pozo Z.....	134
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1065-1070 m del Pozo Z.....	135
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1220-1225 m del Pozo Z.....	135
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1270-1275 m del Pozo Z.....	136
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1280-1285 m del Pozo Z.....	136
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1295-1300 m del Pozo Z.....	137



## Lista de figuras

Figura 1. Esquema de la metodología utilizada en este proyecto de investigación. ....	5
Figura 2. Mapa de localización del área de estudio (Tomada de CNH, 2014). ....	6
Figura 3. Geología regional de las Cuencas del Sureste, (Modificada de CNH, 2014). ....	7
Figura 4. Columna estratigráfica de la provincia petrolera Cuencas del Sureste (Modificada de Well Evaluation Conference, 2010). ....	9
Figura 5. Mapa tectónico-estructural del sureste de México mostrando cuencas, horst, estructuras relevantes y masas de sal que afloran en el fondo marino de la porción meridional del Golfo de México. CV, Cuenca de Veracruz; CSI, Cuenca Salina del Istmo; CC, Cuenca de Comalcalco; CM, Cuenca de Macuspana (Modificado de Padilla y Sánchez, 2007). ....	16
Figura 6. Diagrama del sistema petrolero del Tithoniano-Kimmeridgiano-Cretácico-Paleógeno-Neógeno (!) (Pemex, 2013). ....	18
Figura 7. Representación de la geometría de la difracción de rayos X que da lugar a la relación de Bragg, donde $\lambda$ es la longitud del haz incidente, $d$ es la distancia entre los planos cristalinos, $n$ es el orden del máximo y $\theta$ es la dirección (Modificada de Bragg y Bragg, 1913). ....	20
Figura 8. Difractómetro Siemens D5005. ....	20
Figura 9. Fotografía del viscosímetro Saybolt utilizado para esta investigación. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b> 43
Figura 10 Esquema de viscosímetro Saybolt, con orificio tipo universal y furol (Modificado de ASTM D88) ...	22
Figura 11 Ilustración del principio de medición por fluorescencia de rayos X (Tomachuk y Martins, 2012). ...	26
Figura 12. Esquema de un espectrómetro de masas con plasma por acoplamiento inductivo (Traducida de <a href="http://www.merckmillipore.com/MX/es/water-purification/learning-centers/applications/">http://www.merckmillipore.com/MX/es/water-purification/learning-centers/applications/</a> ). ....	27
Figura 13. Ejemplo de cromatógrafo de gases HP 6890 N (Fuente: <a href="https://gentechscientific.com/agilent-gc-systems/770-agilent-6890n-headspace.html">https://gentechscientific.com/agilent-gc-systems/770-agilent-6890n-headspace.html</a> ). ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b> 51
Figura 14. Esquema de un cromatógrafo de gases. La parte inferior ilustra la separación de los compuestos durante su paso a través de la columna capilar (Modificada de Peters et al., 2005). ....	29
Figura 15. Ejemplo de cromatógrafo de gases 5975C acoplado a un detector selectivo de masas (Fuente: <a href="https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5989-6105FR.pdf">https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5989-6105FR.pdf</a> ). ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b> 53
Figura 16. Esquema de un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (Traducida de Peters et al., 2005). ....	31
Figura 17. Espectrómetro de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (Equipo Bruker 12 Tesla Solarix FTICR-MS), de la Universidad de Calgary. ....	34
Figura 18. Proceso de elaboración de láminas delgadas de sedimentos no consolidados. a) Secado de sedimentos, b) Formación de la tableta de resina con sedimentos, c) Corte y pulido de tableta, d) Elaboración de la lámina delgada y f) Láminas delgadas producto de las muestras de canal seleccionadas. ....	37
Figura 19. Proceso de preparación de muestras de aceite crudo para análisis geoquímicos. ....	38
Figura 20. Columna en la que se presenta la selección de las 19 muestras de canal del Pozo Z para estudios de petrografía. ....	40
Figura 21. Resultados de petrografía y diagrama ternario de clasificación de arenas y areniscas. Donde C es cuarzo, F son feldespatos, L son líticos. La clasificación se realizó mediante el cálculo de porcentajes de minerales observados en microscopio petrográfico. Las categorías centrales del diagrama presentan un porcentaje mayor al 10%, en la nomenclatura la letra inicial representa la menor abundancia y la letra al final describe la mayor abundancia de los fragmentos minerales observados en la muestra. En los fragmentos líticos se incluyen carbonatos y pedernal (diagrama ternario traducido de Garzanti, 2016). ....	42
Figura 22. Semicuantificación en porcentaje de los compuestos minerales presentes en las muestras de canal seleccionadas del Pozo Z para análisis de difracción de rayos X. ....	43
Figura 23. Registros de rayos gamma (GR) y de resistividad (RM), del Pozo Z. ....	45
Figura 24. Calibración de la información de registros geofísicos de Rayos Gamma (GR), y de resistividad (RM), con los resultados de los análisis de difracción de rayos X y de petrografía de las muestras seleccionadas del Pozo Z. ....	46
Figura 25. Electrofacies determinadas en el Pozo-Z. ....	47

Figura 26. Respuesta idealizada de los registros de Rayos Gamma (GR), para la estimación de litología, energía de depósito y ambiente de sedimentación, asumiendo que la porosidad está saturada por agua salada (modificada de Emery y Myers, 1996).....	49
Figura 27. Análisis de respuestas del registro de Royos Gamma y de electrofacies para la definición del ambiente sedimentario.....	50
Figura 28. Sistema fluvial trenzado Triásico del sector más oriental de la Cuenca del mar de Irlanda del Este (Modificado de Medici et al. 2015) .....	51
Figura 29. Gravedad API versus Profundidad media (en metros desarrollados) del intervalo productor. ....	56
Figura 30. Viscosidad a 20°C versus Profundidad media MD (metros desarrollados), del intervalo productor. ....	57
Figura 31. Clasificación de aceites crudos con base a la viscosidad y a la gravedad API (Álvarez-Caballero, 2014).....	57
Figura 32. Gravedad API versus Viscosidad a 20°C. ....	58
Figura 33. Contenido de azufre versus gravedad API.....	59
Figura 34. Gráfica de contenido de níquel versus contenido de vanadio de los aceites crudos analizados en este estudio. ....	60
Figura 35. Gravedad API vs. Relación de vanadio/(vanadio+níquel). ....	61
Figura 36. Diagrama ternario de composición química general de los aceites crudos en estudio, las líneas punteadas representan las isofrecuencias 1 (azul interno) ,3 (amarillo) y 5 (azul externo) definidas por el autor (Modificado de Tissot y Welte, 1984).....	62
Figura 37. Concentración de n-alcenos de las muestras de aceite crudo en estudio .....	65
Figura 38. Porcentaje de azufre vs. Relación de isoprenoides acíclicos pristano/fitano (Pr/Fi). ....	66
Figura 39. Relación Pr/nC17 vs. Fi/nC18 de las muestras de aceites crudos de los pozos C, D, E, G, J y L (modificada de Hunt, 1996). ....	67
Figura 40. Relación Pristano/Fitano vs. Índice de Gamacerano .....	71
Figura 41. Relación de terpanos tricíclicos C22/C21 vs. Relación de terpanos tricíclicos C24/C23 (Modificada de Ortega y Mayol, 2012). ....	72
Figura 42. Relación de terpanos tricíclicos C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> vs. Relación de hopanos C <sub>31R</sub> /C <sub>30</sub> (modificado de Ortega y Mayol, 2012) .....	73
Figura 43. Diagrama ternario de esteranos regulares .....	74
Figura 44. Gráfica de los esteranos C <sub>29</sub> $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ contra el porcentaje de la relación C <sub>29</sub> 20S/(20S + 20R).....	76
Figura 45. Estructuras de C <sub>27</sub> hopanos de 17 $\alpha$ -22,2930-trisnorhopano (Tm) y 18 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts).....	77
Figura 46. Relaciones de esteranos C <sub>29</sub> $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ contra el porcentaje de la relación de hopanos Ts/(Ts+Tm) .....	78
Figura 47. Proceso de transformación térmica de esteroides monoaromáticos a triaromáticos. ....	79
Figura 48. Concentración de hidrocarburos monoaromáticos (m/z 253) de las muestras de aceite en estudio .....	81
Figura 49. Índice de 1- metilfenantreno contra la relación de esteroides monoaromáticos .....	82
Figura 50. Concentración de hidrocarburos triaromáticos (m/z 231) de las muestras de aceite en estudio....	83
Figura 51. Relaciones de esteroides triaromáticos versus esteroides monoaromáticos.....	84
Figura 52. Relaciones de hidrocarburos aromáticos empleados en la determinación del grado de madurez térmica de los aceites crudos de los pozos en estudio, graficados en la profundidad media del intervalo productor de cada uno de los pozos.....	86
Figura 53. Secuencia generalizada de la remoción de grupos moleculares con incremento en el nivel de biodegradación (Traducida de Peters et al.,2005). ....	88
Figura 54. Porcentaje de intensidad de los iones de los grupos de números equivalentes de enlaces dobles (DBE) de las clases de no-hidrocarburos analizadas en los aceites crudos de los pozos en estudio.....	90
Figura 55. Distribución de la clase N (probablemente especies pirrólicas de nitrógeno) del conjunto de muestras de aceites estudiados, medido en modo de iones negativos ESI (Ion electrospray). ....	91

Figura 56. Diagrama ternario que ilustra el efecto de los cambios de biodegradación de las muestras de aceite estudiadas, basado en la distribución relativa de DBE 9 (probablemente carbazoles alquilados), DBE 12 y DBE 15 (probablemente benzocarbazoles alquilados y dibenzocarbazoles alquilados, respectivamente). ...	93
Figura 57. Distribución de la clase Oxígeno diatómico ( $O_2$ ) del conjunto de muestras de aceites estudiados, medido en modo de iones negativos ESI (Ion electrospray). .....	95
Figura 58. Diagrama ternario de los equivalentes de enlace doble DBE2, DBE3 y DBE4 de ácidos nafténicos de la clase de compuestos de Oxígeno diatómico ( $O_2$ ), que muestra los diferentes grados de biodegradación de los aceites crudos analizados. ....	96
Figura 59. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 630-635 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	126
Figura 60. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 640-645 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 61. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 750-755 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 62. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 770-775 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 63. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 830-835 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 64. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 855-860 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 65. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 920-925 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 66. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 925-930 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 67. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 940-945m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 68. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 975-980 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 69. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 980-985 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 70. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 990-995 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 71. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1055-1060 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 72. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1060-1065 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 73. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1065-1070 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 74. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1220-1225 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 75. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1270-1275 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 76. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1280-1285 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127
Figura 77. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1295-1300 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. ....	127

## Lista de tablas

<i>Tabla 1 Resultados de los parámetros globales de los aceites crudos analizados en este estudio. ....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 2 Clasificación de los tipos de aceite crudo de acuerdo con su gravedad API y densidad específica (ANP, 2000).....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 3. Cuantificación de n-alcanos e isoprenoides de las muestras de aceite analizadas en este estudio....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 4 Resultados de gravedad API, la relación de isoprenoides pristano/fitano y relaciones de biomarcadores de las muestras de aceite crudo analizadas. ....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 5 Parámetros de biomarcadores aromáticos. Las relaciones que no presentan valores se debe a que uno o más de los compuestos no están presentes en las muestras de aceite crudo. ....</i>	<i>80</i>
<i>Tabla 6 Resultados del análisis de difracción de rayos X de las 19 muestras de canal del Pozo-Z expresados en porcentaje. ....</i>	<i>127</i>

## Capítulo 1. Introducción

En la industria petrolera se ha requerido de utilizar nuevas tecnologías para la extracción de hidrocarburos, conocer su distribución y colaborar con la mejora de su producción; como afirma Martínez *et al.* (2013), “la compartimentación es uno de los problemas principales en la explotación de yacimientos de petróleo, ya que puede convertir un yacimiento relativamente grande y continuo, en bloques que se comportan como un grupo de pequeños yacimientos”. Cada compartimento puede tener sus propias características tanto de fluidos como de presión, obstaculizando el desarrollo eficiente de los campos petroleros y su recuperación.

La geoquímica de yacimientos se basa en la consideración de que los fluidos petroleros son composicionalmente heterogéneos tanto vertical como lateralmente, y su objetivo principal es definir el origen de estas heterogeneidades para mejorar la exploración y las estrategias de producción y desarrollo de campos petroleros (Larter y Aplin, 1995).

La conectividad de yacimientos se basa en el principio de que los fluidos de los compartimentos muestran como resultado composiciones químicas en los fluidos claramente diferentes, debidas a un diferente origen, madurez y/o alteración secundaria (Justwan *et al.*, 2010). Estas variaciones en las propiedades físicas y químicas del petróleo son el resultado de los procesos que ocurrieron durante la generación, migración y entrapamiento de los hidrocarburos (Hwang *et al.*, 1994). Antes de que la composición de los fluidos del yacimiento se utilice para evaluar la compartimentación; la geología y la arquitectura del yacimiento deben ser entendidas para determinar si el muestreo de aceites representa los fluidos del yacimiento (Pomerantz *et al.*, 2010).

En los últimos años, la aplicación de la geoquímica orgánica para evaluar la compartimentación ha sido bien documentada. La mayor parte de la literatura se enfoca en la caracterización de aceites crudos para abordar problemas como lo son las discontinuidades verticales y laterales en los yacimientos (Slentz, 1981; Kaufman *et al.*, 1990; Hwang *et al.*, 1994). Las pequeñas diferencias en la estructura y composición de los

hidrocarburos en los yacimientos pueden ser utilizadas para identificar posible compartimentalización (Permanyer *et al.*, 2007); sin embargo, existen hidrocarburos pesados y extrapesados que químicamente han perdido las parafinas normales, utilizadas para la determinación de huellas moleculares; además, se han propuesto nuevas técnicas para el análisis de compuestos polares y de los no-hidrocarburos presentes en los aceites crudos para la determinación de biodegradación y compartimentación (Permanyer *et al.*, 2002 y 2007);.

La utilización de huellas moleculares evalúa si existe o no comunicación de fluidos petroleros en un yacimiento comparando las abundancias relativas en decenas de compuestos interparafínicos mediante cromatografía de gases de aceite total y la técnica de huellas moleculares (ROF, reservoir oil fingerprinting; Slentz, 1981; Kaufman *et al.*, 1990 y 1997; Hwang *et al.*, 1994; Hwang y Baskin, 1994; Halpem, 1995; Noyau *et al.*, 1997; Edman y Burk, 1999; Magnier y Trindade, 1999; Permanyer *et al.*, 2002 y 2007; Jolley *et al.*, 2010).

La técnica de huellas moleculares en aceites crudos fue introducida por Kaufman (1990), y se desarrolló para determinar la compartimentación de yacimientos petroleros en México. Estudios previos de compartimentación en muestras de aceite crudo muestran que las técnicas geoquímicas son una herramienta efectiva para la caracterización de los hidrocarburos y para la definición de la conectividad de los yacimientos. Por ejemplo, a nivel nacional se han desarrollado proyectos como los de Ortega y Mayol (2012), y tesis de licenciatura como la de Acosta-Ángeles (2010); en estas investigaciones se realizan estudios geoquímicos de aceites crudos con el objetivo de definir compartimentación mediante la utilización de técnicas geoquímicas y proponer modelos de compartimentación de yacimientos petroleros de los Campos Ku, Maloob y Zaap en el Sureste de México.

Este trabajo presenta información relevante obtenida en los últimos años de un campo petrolero de la Subprovincia Petrolera Pilar Reforma-Akal, que forma parte de la Provincia Petrolera Cuencas del Sureste; en el que se realiza la integración de datos geológicos, geofísicos y de geoquímica orgánica, para proponer un modelo sedimentario del área,

realizar la caracterización geoquímica de aceites crudos y establecer un modelo de compartimentación del yacimiento en este estudio.

### **1.1 Planteamiento del problema**

Determinar la existencia de compartimentos con base en la composición química de aceites crudos pesados y extrapesados, empleando técnicas de última generación que proporcionen información detallada de los compuestos pesados (polares), es un importante desafío en la exploración de yacimientos petroleros.

### **1.2 Justificación**

Existen estudios previos que documentan casos de éxito con la utilización de técnicas geoquímicas de alta resolución para identificar variaciones en la composición química de hidrocarburos asociadas a la presencia de barreras de flujo en yacimientos petroleros. Se han realizado trabajos de investigación en los Campos Ku, Maloob y Zap del Sureste de México que demuestran la efectividad en el uso de las huellas moleculares, ya que es un método de alta resolución y sensibilidad que permite reconocer sutiles diferencias entre compuestos nafténico-aromáticos que se encuentran en menor cantidad que las parafinas normales, y que mediante sus relaciones de compuestos permite definir la existencia de compartimentación en yacimientos petroleros (Ortega y Mayol, 2012)

### **1.3 Hipótesis**

Las variaciones en la composición química de los aceites crudos reflejan la presencia de compartimentos en el yacimiento. Estas variaciones se definen con base en la composición química de los aceites crudos y se determinan por medio de análisis geoquímicos de alta resolución.

### **1.4 Objetivo**

Proponer un modelo de compartimentación del campo petrolero seleccionado para este estudio con base en la integración de la información geofísica, geológica y geoquímica.

#### *Alcances:*

- Definir el ambiente sedimentario del yacimiento petrolero en estudio con base en la interpretación e integración de datos sedimentológicos y de registros geofísicos del campo petrolero seleccionado para este estudio.
- Integrar los resultados de las técnicas geoquímicas convencionales y de vanguardia para identificar con mayor precisión las diferencias en la composición de los aceites crudos y determinar la existencia de compartimentación en el yacimiento.

### **1.5 Metodología**

La metodología desarrollada para la definición de uno de los modelos de compartimentación del yacimiento petrolero en estudio consiste primeramente en la consulta de información disponible de antecedentes del área de estudio, posteriormente a esta actividad inicial se divide en de dos principales grupos de actividades, en el primero de estos se desarrolla la descripción petrográfica de las muestras de canal y la validación de las mismas con los resultados de difracción de rayos X; además, se realiza la interpretación de zonas arcillosas y arenosas por medio de los registros geofísicos de rayos gamma, utilizados para la definición de electrofacies de los pozos estudiados, y con el análisis de estos resultados lograr realizar el análisis sedimentológico y estratigráfico. Simultáneamente, se realiza la preparación de las muestras de aceites crudos para someterlas a los análisis geoquímicos descritos en el Capítulo 3, y realizar la interpretación de los resultados. La parte final de esta metodología consiste en integrar a la caracterización geoquímica de muestras de aceite crudo con el análisis de los resultados generados con base en la información geológica y geofísica, y obtener como resultado la propuesta de un modelo geoquímico de compartimentación (Figura 1).



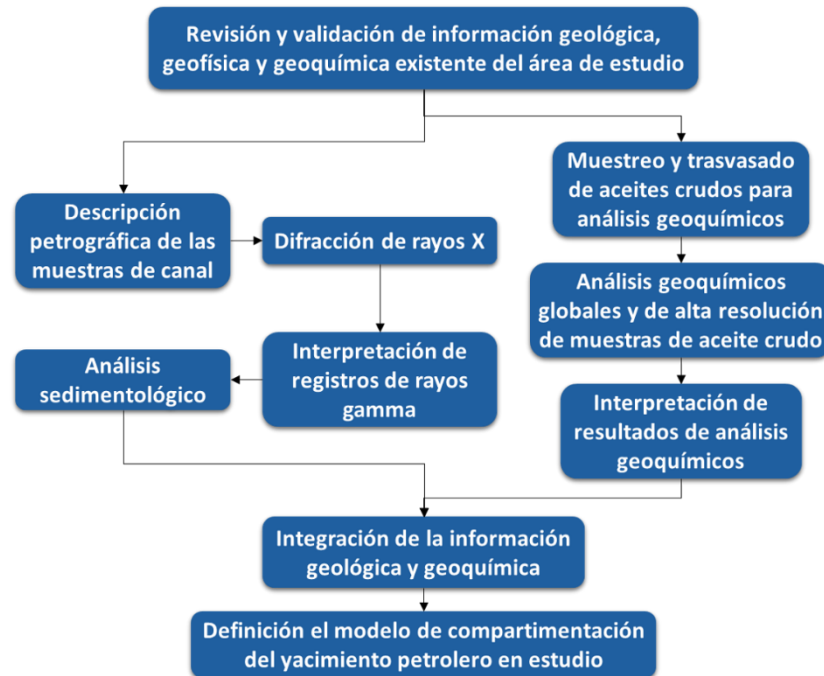


Figura 1. Esquema de la metodología desarrollada en este proyecto de investigación.

## 1.6 Localización del área de estudio

El campo petrolero en estudio se ubica al oeste de Villahermosa en el estado de Tabasco; en el sector continental de la Subprovincia Petrolera Pilar Reforma-Akal, que forma parte de la Provincia Petrolera Cuencas del Sureste (Figura 2).

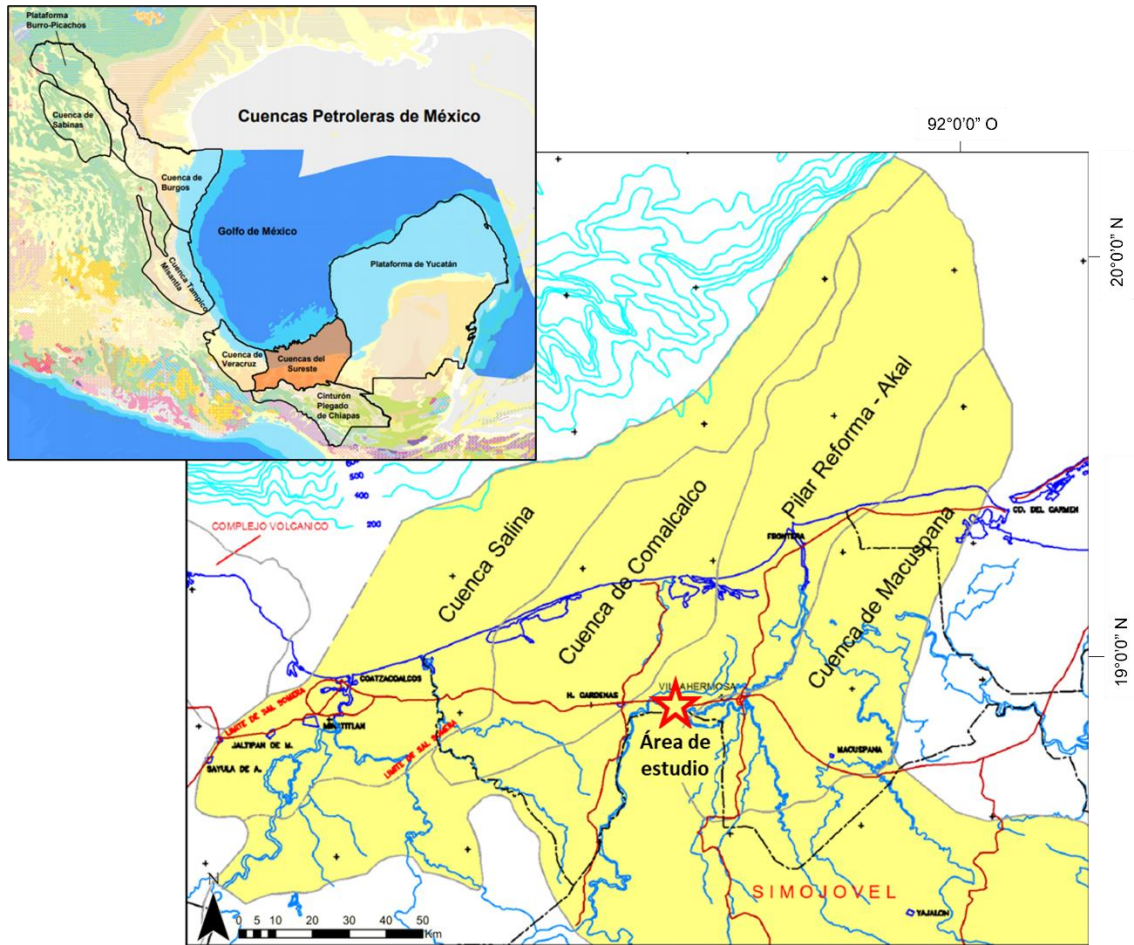


Figura 2. Mapa de localización del área de estudio (Tomada de CNH, 2014).

## Capítulo 2. Marco Geológico Regional

La subprovincia petrolera conocida como Pilar-Reforma-Akal se ubica dentro de la provincia petrolera denominada Cuencas del Sureste (Pemex, 2010); y el campo petrolero en estudio se localiza en la zona continental de esta subprovincia, donde se observa que las rocas que se encuentran aflorando en el área de estudio corresponden a depósitos de rocas sedimentarias de edad Pleistoceno (Figura 3).

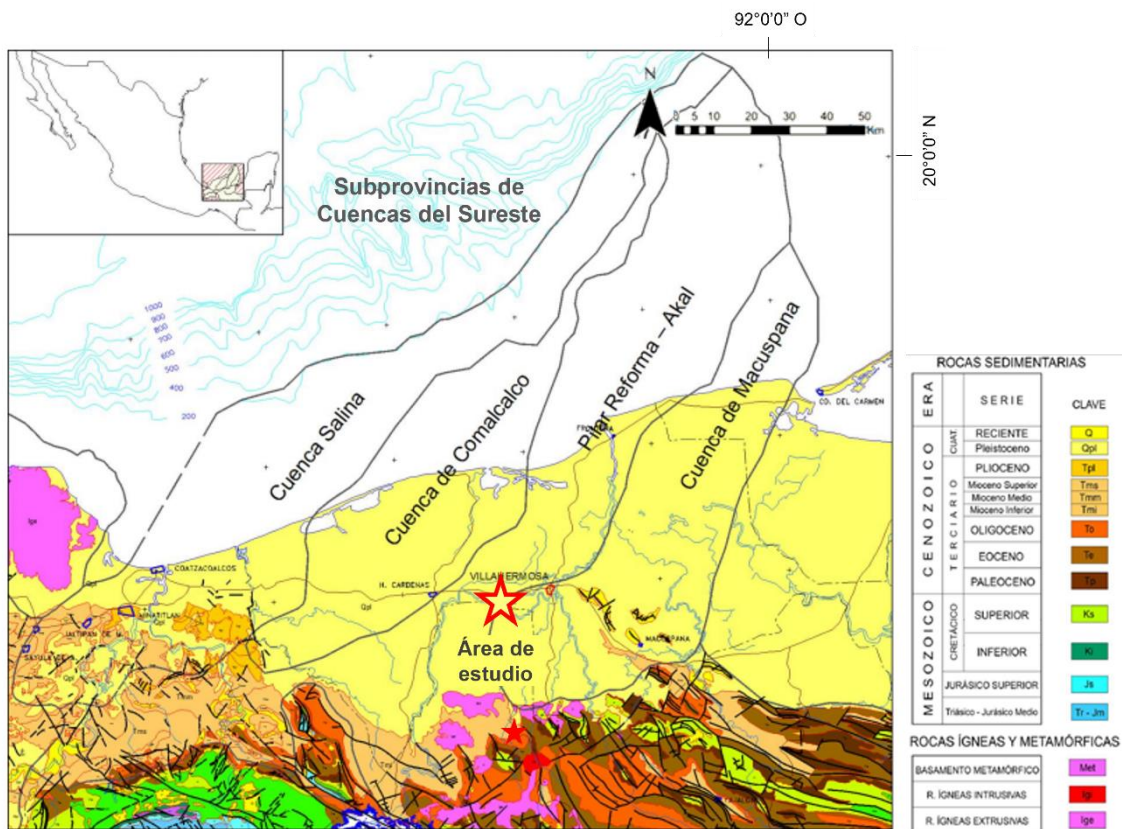


Figura 3. Geología regional de las Cuencas del Sureste, (Modificada de CNH, 2014).

El marco geológico regional se describe de acuerdo con la evolución geológica del sureste de México, ya que ahí se encuentra la provincia petrolera designada como Cuencas del Sureste y el área de estudio forma parte de la zona continental de esta importante provincia petrolera.

La evolución geológica del sureste de México es analizada en el contexto regional de la formación del Golfo de México, el cual inicia su apertura con la fragmentación y dispersión de la Pangea. La sedimentación en esta región comienza con el depósito de lechos rojos continentales durante el Triásico Superior y el Jurásico Inferior. Durante el Calloviano agua marina proveniente del océano Pacífico cubre una extensa zona con poca circulación y tirante de agua y una alta evaporación, condiciones favorecen al depósito de grandes volúmenes de sal. Desde el Jurásico Superior hasta el Cretácico Superior la sedimentación estuvo dominada por carbonatos, cambiando a clásticos a principios del Paleógeno a causa de la Orogenia Laramide, evento tectónico que formó la Sierra Madre Oriental (Martini y Ortega, 2018; Padilla y Sánchez, 2007; Pindell *et al.*, 2002).

Durante el resto del Paleógeno se acumularon sedimentos clásticos en grandes depocentros formados en el antepaís de la Sierra Madre Oriental y en las porciones sur y suroccidental del Golfo de México, en donde el Macizo de Chiapas aportó un gran volumen de sedimentos; y sobre el Bloque Yucatán continuaba el depósito de carbonatos de plataforma somera. En el Mioceno Medio, durante el Serravaliano, la compresión derivada del movimiento lateral del Bloque Chortis y de la subducción de la Placa de Cocos contra la terminación meridional de la Placa de Norteamérica, formó pliegues y fallas de la cadena de Chiapas-Reforma-Akal sobre un nivel de despegue al nivel de la sal calloviana; posteriormente estas estructuras se bascularon hacia el NNW cuando la sal se movilizó hacia el Norte. El cambio de posición de la masa de sal generó nuevos depocentros y minicuencas, controlados por fallas con vergencia hacia las partes más profundas del Golfo de México y por fallas antitéticas regionales que limitan las Cuencas del Sureste (Ángeles-Aquino *et al.*, 1985 y 2006).

## 2.1 Estratigrafía y sedimentología

La estratigrafía del área de estudio se asocia a la de la zona marina de la provincia petrolera Cuencas del Sureste (Ángeles-Aquino *et al.*, 2006), ya que la subprovincia petrolera Pilar Refoma-Akal pertenece a la misma en la porción continental (Figura 4).

ERA	SISTEMA PERIODO	SERIE EPOCA	PISO	CUENCAS SEL SURESTE		AMBIENTE SEDIMENTARIO		
				CUENCA COMACALCO	CUENCA MACUSPANA			
C E N O Z O I C O	CUATERNARIO	HOLOCENO	IONANO	ALUVIÓN ACALAPA	SIN NOMBRE	CONTINENTAL FLUVIAL		
		PLEISTOCENO	CALABRIANO	CEDRAL	TRES FUENTES			
	AGUEGUEXQUITE			BELEM				
	T E R C I A R I O	NEOGENO	PLIOCENO	SUP GELASIANO	PARAJE SOLO		ZARGAZAL	TRANSICIONAL DELTAICO
				MED PIACENZIANO	FILISOLA	ENCAJONADO		
				INF ZANCLEANO	CONCEPCION SUPERIOR	AMATE SUPERIOR		
		MIOCENO	MIOCENO	SUP MESSINIANO	CONCEPCION INFERIOR	AMATE INFERIOR		
				TORTONIANO	ENCANTO	DEPOSITO		
				SERRAVALIANO	DEPOSITO	DEPOSITO		
				LANGIANO	LA LAJA	LA LAJA		
		PALEOGENO	OLIGOCENO	PALEOGENO	INF BURDIGALIANO	LA LAJA	TULJA CALIZA MACUSPANA	
					AQUITANIANO	LUTITAS, ARENAS Y ARENISCAS SIN NOMBRRE		
					CHATTIANO			
	MESOZOICO	CRETÁCICO	SUPERIOR	EOCENO	SUP PRIABONIANO			
					MED BARTONIANO	SIN NOMBRE FORMACIONAL	SIN NOMBRE FORMACIONAL	
					INF LUTENIANO	SIN NOMBRE FORMACIONAL		
				PALEOCENO	PALEOCENO	SUP YPRESIANO		
						MED THANETIANO	SIN NOMBRE FORMACIONAL	SIN NOMBRE FORMACIONAL
						INF SELANDIANO		
				INF DANIANO				
			MAASTRICHTIANO					

Figura 4. Columna estratigráfica de la provincia petrolera Cuencas del Sureste (PEMEX-COMESA, 2013).

De acuerdo con la información reportada en la provincia petrolera Cuencas del Sureste, a continuación, se realiza el resumen descriptivo de las litologías presentes en la columna estratigráfica representativa del área de estudio.

### 2.1.1 Basamento

El basamento está constituido por gneises miloníticos y anfibolíticos (fechados radiométricamente en 500 Ma), intrusionados por diques de diabasa con edad de 160-190 Ma (Ángeles-Aquino, 2006).

### 2.1.2 Jurásico Superior Oxfordiano

El Jurásico Superior Oxfordiano corresponde al Grupo Ek-Balam que consiste en una sucesión de areniscas masivas, mudstones bentónicos y calizas bentónicas con peloides. El Grupo Ek-Balam constituye una roca generadora y almacén (Ángeles-Aquino *et al.*, 2001 y 2006).

El Grupo Ek-Balam se divide en tres Miembros. El Miembro Inferior consiste en wackestone a packstone de peloides, color gris olivo, con apariencia grumosa y textura arcillo-arenoso, con intercalaciones de evaporitas. El Miembro Medio es representado por una alternancia rítmica de arenisca calcárea, mudstone, y lutita bentónica, también presenta algunos cuerpos de arenisca conglomerática o conglomerados arenosos pobremente consolidados en su base. El Miembro Superior se caracteriza por caliza arenosa que gradualmente cambian a facies de areniscas calcáreas con anhidrita. La cima de esta unidad está limitada por la presencia de anhidrita que va de los 5 a los 200 metros de espesor (Ángeles-Aquino *et al.*, 2006).

### 2.1.3 Jurásico Superior Kimmeridgiano

El Jurásico Superior Kimmeridgiano está representado por la Formación Akimpech, la cual está compuesta por una sucesión de terrígenos (arcillosos y bentoníticos) constituidos por limolitas y lutitas con esporádicas intercalaciones de arenisca; y carbonatos que generalmente son dolomías mesocristalinas de color crema y gris olivo, en su origen

packstone de ooides, pellets y algas, que gradúan lateralmente a dolomía microcristalina y evaporitas (yeso y anhidrita), así como limolitas café rojizo y areniscas (Ángeles-Aquino, 2001 y 2006).

#### 2.1.4 Jurásico Superior Tithoniano

El Jurásico Superior Tithoniano está representado por la Formación Edzna constituida por mudstone arcilloso de color gris claro a café claro con abundante materia orgánica y ocasionalmente con delgadas intercalaciones de lutita limosa, de color gris oscuro a negro. La presencia predominante de radiolarios piritizados y calcificados indica tirantes de agua más profundos y menos circulación de oxígeno, en condiciones de baja energía. Además de lutitas calcáreas arenosas con intercalaciones de margas, calizas arcillosas de colores oscuros; y mudstone arcilloso bentonítico (Ángeles-Aquino *et al.*, 2001 y 2006).

#### 2.1.5 Cretácico Inferior

El Cretácico Inferior en la Sonda de Campeche es representado por la Formación Akal, que está constituida por carbonatos dolomitizados con intercalaciones de caliza arcillosa bentonítica que fueron depositadas en aguas relativamente profundas con rango de edad del Albiano al Turoniano (Ángeles-Aquino, 1994 y 2006).

#### 2.1.6 Cretácico Superior

El Cretácico Superior en la Sonda de Campeche está representado por la Formación Chac de edad Coniaciano-Paleoceno, denominada informalmente por Ángeles-Aquino *et al.*, (1994). La Formación Chac está constituida en su base por caliza bentonítica con intercalaciones de lutita y hacia la cima por brecha calcárea de la Formación Cantarell (Cantú-Chapa *et al.*, 2006).

#### 2.1.7 Paleoceno

Entre los límites del Cretácico Superior y Paleoceno Inferior se encuentra la Unidad de Brecha, la cual está constituida por exoclastos heterogéneos que provienen de la

plataforma. El Paleoceno funciona como el gran sello del Mesozoico y está constituido por intercalaciones de bentonitas color verde olivo y lutitas bentoníticas (Ángeles-Aquino, 1985 y 2006).

#### 2.1.8 Eoceno

El Eoceno Inferior está constituido por rocas terrígenas de grano fino y rocas calcáreo-arcillosas de aspecto cretoso y bentonítico de ambientes batiales. El Eoceno Medio está representado por una unidad calcarenítica que litológicamente se describe como un grainstone. El Eoceno Superior está constituido por lutitas y en algunos casos con intercalaciones de mudstone arcilloso de ambientes de aguas profundas (Ángeles-Aquino *et al.*, 2006).

#### 2.1.9 Oligoceno

El Oligoceno es representado por la Formación La Laja, que de manera general está constituida por lutitas, con intercalaciones de arenisca (Castillo-Tejero, 1955; Benavides, 1956; Pemex, 1988; Aguilera-Martínez *et al.*, 2003), en ocasiones contiene toba en capas junto con arenisca, así como lentes y bloques de caliza coralina. La lutita puede presentarse de color gris ligeramente arenosas, bien estratificada en capas delgadas, con intercalaciones de arenisca gris, azul verde y negras, generalmente duras, quebradizas y muy bien estratificadas, alternadas con capas de areniscas no consolidadas y areniscas duras calcáreas (Castillo-Tejero, 1955; Benavides, 1956). Asimismo, se registra la presencia de lutita gris y gris verdoso, bentonítica, con restos de plantas y material carbonoso diseminado, compactas y laminares, con intercalaciones de areniscas de color gris claro, de grano fino a medio y cuerpos de conglomerados de cantos angulosos y subredondeados del tamaño de gravas y gravillas, de fragmentos de caliza y de pedernal (Pemex, 1988).

#### 2.1.10 Mioceno

El Mioceno Inferior es representado por la Formación Depósito, la cual está constituida por lutita de color verdoso a gris oscuro, ligeramente arenosa y lutita bentonítica verde olivo,



compacta, con intercalaciones de capas delgadas de areniscas de grano fino a muy fino, calcárea (Ángeles-Aquino, 2006).

El Mioceno Medio está representado por la Formación Encanto, la cual es descrita por Gibson (1936) como una secuencia compuesta por arenisca azul y café, de grano fino y grueso, pizarra arcillosa muy arenosa. Benavides (1956), sugiere que principalmente consiste en series alternadas de arenisca de grano fino y lutita arenosa de color variable gris azulado o gris amarillento encontrándose ocasionalmente conglomerados.

En el Mioceno Superior se distinguen tres formaciones: Concepción Inferior, Concepción Superior y Filisola.

La Formación Concepción Inferior está constituida por una alternancia de arenisca y lutita gris oscuro a gris verdoso, plástica, arenosa con presencia de bioclastos; semidura y laminar, con alto contenido de microfauna; tiene intercalaciones aisladas de areniscas (Ángeles-Aquino, 2006).

La Formación Concepción Superior consiste en una alternancia de arena arcillosa de grano fino, color gris claro, lutita arenosa color gris verdoso a oscuro, con restos de micro y macrofauna y lignito (Ángeles-Aquino, 2006).

La Formación Filisola se compone en su parte inferior por capas de arenisca de color gris alternadas con capas de lutita color café grisáceo. Debajo de estas capas se encuentran areniscas cuarcíferas de matriz azul grisácea a café con clastos de cuarzo lechoso y abundantes fragmentos fosilíferos alternados con estratos de areniscas de grano medio de composición micáceas que varían de color café y en su superficie cambian a gris azulado. La parte superior de la formación consta de capas de lutita con textura arenosa de color rojo (Benavides, 1956).

#### 2.1.11 Plioceno-Pleistoceno

El Plioceno y Pleistoceno es representado por la Formación Paraje Solo, Pemex (1988) menciona que consiste en una alternancia de arenas de cuarzo, de color gris claro, de grano

fino a grueso, ligeramente compactas, que alternan con lutita gris verdoso y gris claro, es común la presencia de estratos de lignito de más de 50 cm de espesor. Además de capas de arenas fosilíferas con gasterópodos y pelecípodos y una gran cantidad de ceniza volcánica. Ángeles-Aquino (1985), menciona que se compone por arenisca color gris claro y amarillo claro, de grano fino a medio con restos de bioclastos e intercalaciones aisladas de lutita de color gris verdoso, con textura sedosa.

López-Ramos (1979), describe que esta unidad se constituye de arenisca masiva, lutitas arenosas (lodolitas) y capas de lignito. Por su parte, Gibson (1936) documenta que está compuesta por arenisca de color gris, verde-amarillento y café, con intercalaciones de lignito y lentes de grava.

Posteriormente, Castillo-Tejero (1955) señala que esta unidad en el sureste de Moloacán, es posible distinguir dos partes: la parte inferior, compuesta por arenisca compacta de grano grueso, color gris a gris pardo, intercalada con arcilla, seguida de un lecho fosilífero y de estratos de arenisca de grano grueso con arcillas y material lignítico. Y la parte superior, constituida por areniscas de grano fino a grueso, de color gris a gris pardo, interestratificadas con arcillas color gris-azul más o menos carbonáceas, con capas de lignito con impresiones hojas fósiles y restos de vegetales. En la base de la unidad existen lechos fosilíferos (gasterópodos y pelecípodos), y gran cantidad de ceniza volcánica

Pérez-Rincón (1959), menciona que está constituida por una serie de cuerpos de arena color gris claro, de grano fino a muy grueso, unos angulosos y otros redondeados; hay intercalaciones delgadas de lutita carbonosa y restos de plantas. Predominan los granos de cuarzo y en cantidad subordinada se encuentra pirita, óxidos de hierro, lignito y fragmentos de conchas.

## 2.2 Geología estructural y tectónica regional

La historia tectónica del sureste mexicano consiste de tres etapas principales (Martini y Ortega, 2018; Padilla y Sánchez, 2007 y Pindell *et al.*, 2002); la primer etapa corresponde a la expansión o rifting del Golfo de México y el desplazamiento del bloque de Yucatán, desarrollada durante el Triásico hasta el Jurásico Medio (240-145 Ma); la segunda etapa dio lugar a la expansión del Golfo y se desarrolló posteriormente un periodo tectónicamente pasivo durante el final del Jurásico Superior y Cretácico Medio (144-68 Ma); y la tercer etapa corresponde a la compresión ocasionada por el cambio en la geometría de las placas tectónicas que sucede desde finales del Cretácico hasta el Reciente (68-0 Ma).

El Pilar Reforma-Akal está ubicado entre la falla de Comalcalco al oeste-noroeste y la Falla de Frontera al este-sureste, limitado al sur con la Sierra de Chiapas y al noreste con las Cuencas de Comalcalco y Ke-Akach, al sureste con la Cuenca de Macuspana y al noreste con la Plataforma de Yucatán (

Figura 5). Se caracteriza por pliegues y cabalgaduras de edad Mioceno-Plioceno y orientación noroeste-sureste que afectan a las rocas mesozoicas y del Paleógeno, generalmente con una ligera curvatura cóncava hacia el suroeste, con niveles de despegue en horizontes arcillosos o evaporíticos del Oxfordiano y Calloviano, con vergencia hacia el noreste. Los pliegues están localmente afectados por almohadillas y diapiros de sal, fallas normales con caída al este y oeste, y listricas con inclinación al noroeste y orientación al norte-sur y noreste-suroeste del Plioceno (Well Evaluation Conference, 2010).

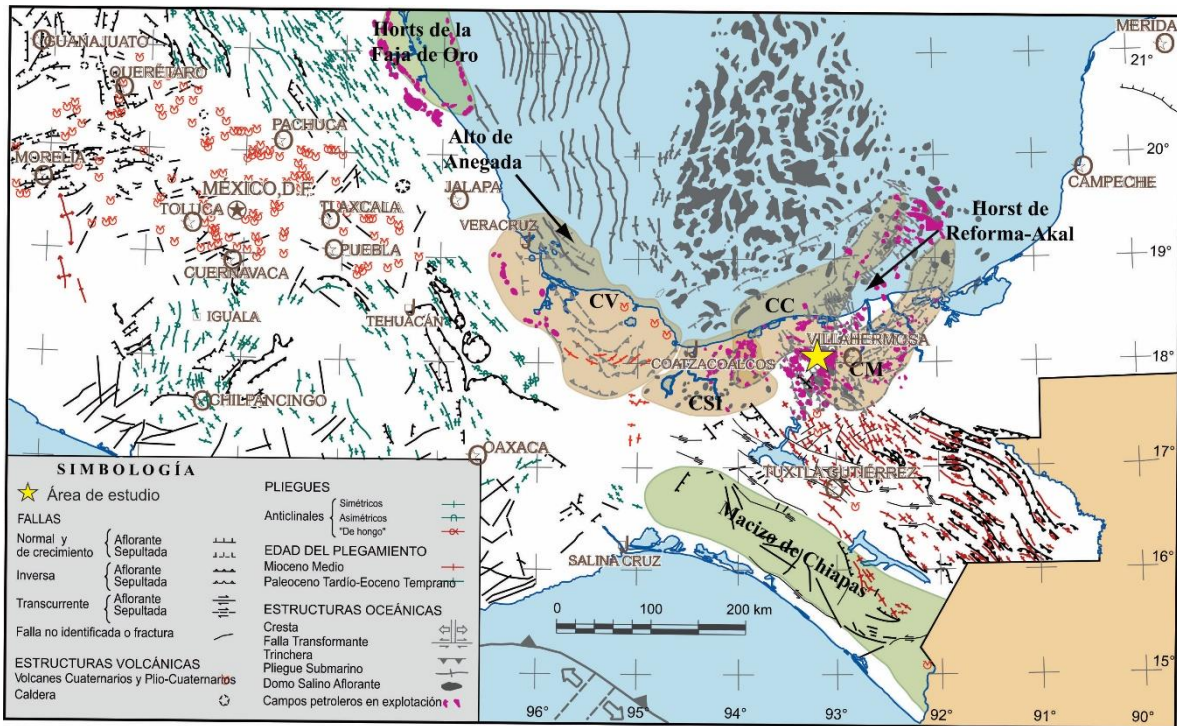


Figura 5. Mapa tectónico-estructural del sureste de México mostrando cuencas, horst, estructuras relevantes y masas de sal que afloran en el fondo marino de la porción meridional del Golfo de México. CV, Cuenca de Veracruz; CSI, Cuenca Salina del Istmo; CC, Cuenca de Comalcalco; CM, Cuenca de Macuspana (Modificado de Padilla y Sánchez, 2007).

La evolución tectónica y sedimentaria del Golfo de México se caracterizó por una subsidencia lenta que comenzó desde el Jurásico Medio y continúa hasta hoy (Martini y Ortega, 2018; Padilla y Sánchez, 2007). Durante el Jurásico y el Cretácico se depositaron varios kilómetros de espesor de sedimentos carbonatados en las extensas plataformas someras que bordeaban la cuenca. A inicios del Paleógeno, la Orogenia Laramide deformó las rocas de la parte occidental del Golfo, formando los pliegues y fallas de las Sierras Madre Oriental y la de Zongolica, mientras que en el sureste mexicano continuaba la sedimentación de carbonatos sobre la parte norte del macizo de Chiapas y sobre el Bloque Yucatán. Durante el Mioceno medio el Evento Chiapaneco forma la cadena plegada y cabalgada de Chiapas-Reforma-Akal, a partir de un *décollement* a nivel de la sal calloviana, formando pliegues orientados NW-SE y con vergencia al noreste (Martini y Ortega, 2018; Padilla y Sánchez, 2007).

Asociado al nivel de despegue, un volumen importante de sal se movilizó hacia el N-NE, causando a su vez que las estructuras de la cadena de Chiapas-Reforma-Akal se bascularan en la misma dirección y crearan así nuevos depocentros en donde desde entonces hasta fines del Neógeno, se depositaron varios kilómetros de espesor de sedimentos clásticos, que empezaron a deslizarse por gravedad también hacia el norte-noroeste, o sea, hacia la misma dirección en la que se inclinaban los pliegues de la cadena Reforma-Akal (Martini y Ortega, 2018; Padilla y Sánchez, 2007).

El peso de estos sedimentos propició que la secuencia discordante miocénica superior comenzara un deslizamiento gravitacional hacia el NNW, iniciando así grandes fallas normales lístricas, orientadas WSW-ENE, es decir, casi perpendiculares a la orientación de los pliegues de la cadena Chiapas-Reforma-Akal; estas fallas normales regionales, sintéticas y antitéticas, constituyeron los límites de las cuencas de Comalcalco-Salina del Istmo y de Macuspana. Posteriormente, durante el Pleistoceno, las cuencas recién formadas bajo un régimen tectónico extensional experimentan compresión, desarrollándose en ellas pliegues propios de inversión tectónica (Padilla y Sánchez, 2007).

### **2.3 Sistema Petrolero del área de estudio**

En la provincia petrolera denominada Cuencas del Sureste se han reconocido cuatro sistemas petroleros que son 1) Oxfordiano-Oxfordiano (!), 2) Tithoniano-Kimmeridgiano-Cretácico-Paleógeno-Neógeno (!), 3) Cretácico Inferior- Cretácico Medio-Superior (\*) y 4) Mioceno Inferior- Mioceno Medio-Superior-Plioceno (\*), que de acuerdo a su clasificación dos de ellos son conocidos (!) y dos hipotéticos (\*), asociados a las rocas generadoras del Oxfordiano, Tithoniano, Cretácico Inferior y Mioceno Inferior (Pemex, 2013).

En la Figura 6 se presenta el sistema petrolero Tithoniano-Kimmeridgiano-Cretácico-Paleógeno-Neógeno (!), mismo que corresponde a los aceites crudos en estudio. Este sistema petrolero exhibe una roca generadora correspondiente a lutita y caliza arcillosa del Tithoniano de ambientes que varían de rampa externa a cuenca con materia orgánica ligno-húmica a amorfa-sapropélica (Kerógeno de Tipo II y IIS en caso de contener azufre). Estas

rocas son precursoras de aceites extrapesados hasta gas seco de acuerdo con la evolución geológica de las provincias en las que se encuentra. Las rocas almacenadoras principales consisten en rocas carbonatadas mesozoicas y siliciclásticas cenozoicas. Los sellos regionales principalmente corresponden a caliza arcillosa, lutita y de manera local evaporitas que sobre yacen a las principales rocas almacenadoras. Adicionalmente se tiene sellos intraformacionales del Cenozoico. Los yacimientos se encuentran en trampas principalmente estructurales y combinadas de diversos tipos y orígenes. El tiempo de generación y migración abarca desde el Oligoceno hasta el reciente (Pemex, 2010).

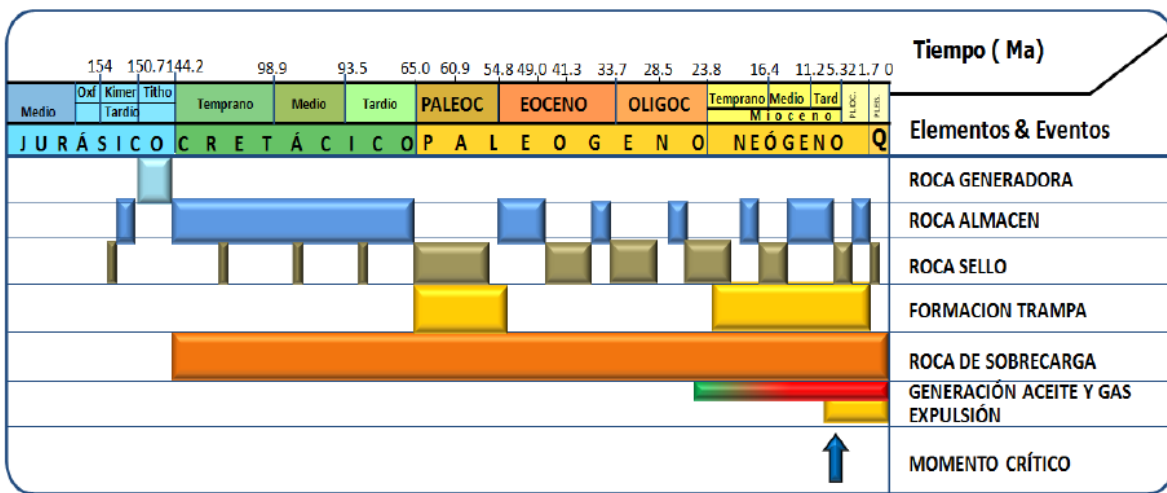


Figura 6. Diagrama del sistema petrolero del Tithoniano-Kimmeridgiano-Cretácico-Paleógeno-Neógeno (!), la roca generadora corresponde al Tithoniano, las rocas almacén se distribuyen en depósitos de la era Mesozoica (carbonatadas) y Cenozoica (siliciclásticas); los sellos se distribuyen en los períodos Jurásico y Cretácico y los más importantes en la era Cenozoica. La formación de las trampas se originan en las edades del Paleoceno y el Mioceno. La roca sobrecarga se presenta desde el Cretácico y continúa hacia el Cuaternario; la generación de aceite y gas se realiza durante el Neógeno donde la expulsión ocurre en el Mioceno Tardío evidenciado por el momento crítico (Pemex, 2013).

### **Capítulo 3. Métodos analíticos para la caracterización geoquímica de aceites crudos y técnicas utilizadas en muestras de aceite crudo y muestras de canal.**

La caracterización geoquímica de un aceite crudo consiste en la definición de la facies orgánica y ambiente de depósito de la roca generadora, madurez térmica e identificación de procesos de alteración secundaria, como lo es la biodegradación de los hidrocarburos (Peters *et al.*, 2005). En la presente investigación se realizó la caracterización geoquímica de 11 muestras de aceite crudo mediante la interpretación de los resultados de técnicas y métodos analíticos. Las propiedades generales determinadas en este estudio son: viscosidad, gravedad °API, contenido de azufre, vanadio y níquel, y cuantificación de fracciones totales del petróleo.

Las técnicas de preparación de muestras de aceites crudos y de muestras de canal aplicadas en este trabajo inició con el trasvasado de muestras de aceite crudo y de la elaboración de láminas delgadas de muestras de canal impregnadas de aceite crudo.

#### **3.1 Difracción de rayos X**

La Difracción de rayos X es un método analítico comúnmente utilizado para la identificación cualitativa de estructuras cristalinas (Skoog *et al.*, 2008). El principio de la difracción de rayos X parte de la interacción de los rayos X como onda por materiales sólidos (Warren, 1990). La ley de Bragg en la Figura 7 explica la difracción de rayos x como una reflexión selectiva de los planos de las redes cristalinas (Bragg y Bragg, 1913).

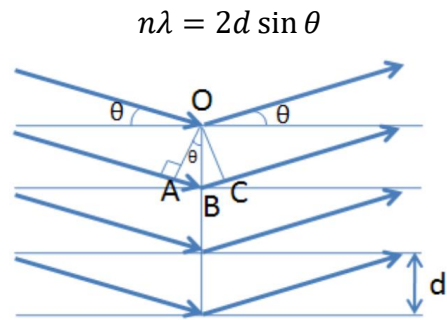


Figura 7. Representación de la geometría de la difracción de rayos X que da lugar a la relación de Bragg, donde  $\lambda$  es la longitud del haz incidente,  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos,  $n$  es el orden del máximo y  $\theta$  es la dirección (Modificada de Bragg y Bragg, 1913).

La difracción de rayos X se realizó siguiendo las especificaciones incluidas en el método interno LA-34080109-RX-DF-MP-03 del Instituto Mexicano del Petróleo; el equipo que se utilizó fue el difractómetro Siemens D5005 (Figura 8).

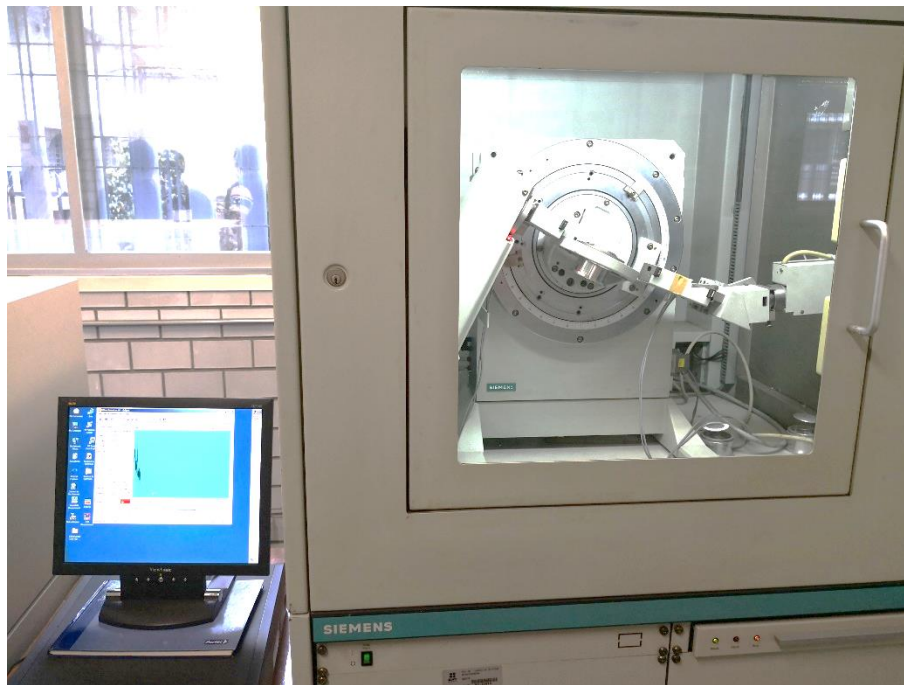


Figura 8. Difractómetro Siemens D5005.



### 3.3 Determinación de viscosidad

La viscosidad es una propiedad física de los fluidos que indica su resistencia a la movilidad, y se define como la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. La viscosidad resulta de las interacciones intermoleculares del fluido y su respuesta a los esfuerzos a los que está sometido el mismo fluido; la combinación de esos dos factores determina la rapidez con la que un fluido se deforma y fluye (Bird *et al.*, 2006). La unidad para medir la viscosidad es el Poise, el cual equivale a:

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{dina} * \text{s}}{\text{cm}^2} = \text{Poise} = \frac{\text{g}}{\text{cm} * \text{s}} = 0.1 \text{ Pa} * \text{s}$$

En donde “ $\tau$ ” representa la tensión o esfuerzo cortante; “ $\gamma$ ” es deformación del fluido o gradiente de velocidad y “ $\mu$ ” la viscosidad dinámica o absoluta. Un Poise corresponde una viscosidad muy alta; y por cuestiones prácticas en las mediciones de aceites crudos se utiliza el centipoise (cP, 1/100 poise), que equivale a un milipascal por segundo (mPa\*s).

En este trabajo se utilizó el viscosímetro Saybolt (Figura 9), que mide el tiempo que tardan 60 cm<sup>3</sup> de aceite crudo en escurrir a través de un orificio calibrado, a una temperatura determinada, generalmente entre 100°F (37.8°C) y 210°F (98.9°C).

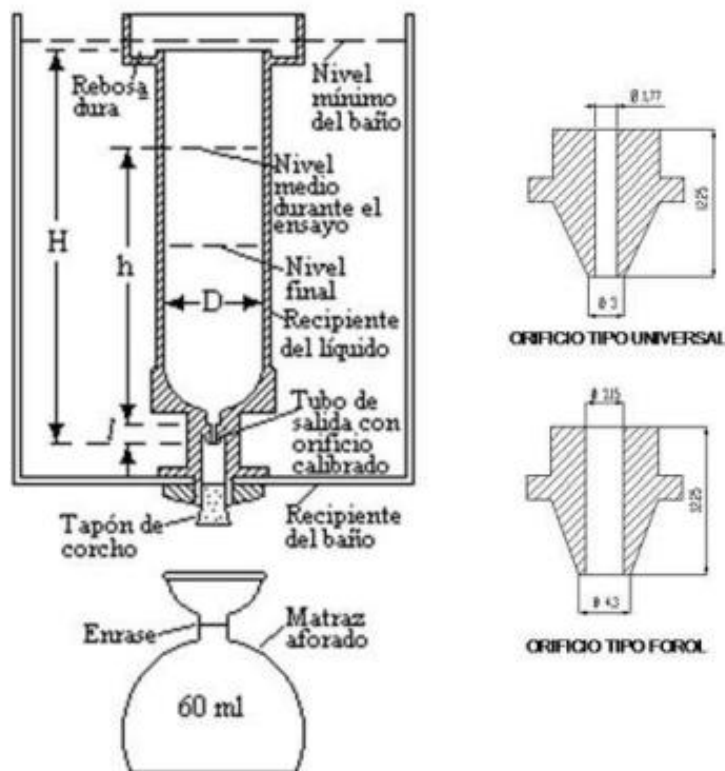


Figura 9 Esquema de viscosímetro Saybolt, con orificio tipo universal y furol (Modificado de ASTM D88)

El viscosímetro Saybolt tiene dos tipos de puntas de acuerdo con la viscosidad de los líquidos que se analizan:

- Punta Universal con un diámetro de  $1.77\text{mm} \pm 0,015\text{mm}$  para líquidos livianos. Los valores de viscosidad a temperaturas que oscilan entre  $21$  y  $99$  °C ( $70$  y  $210$  °F), se expresan en segundos Saybolt Universal (SSU).
- Punta Furol con un diámetro de  $3.15\text{ mm} \pm 0,020\text{ mm}$  para líquidos pesados. Los valores de viscosidad a temperaturas entre  $120$  y  $240$  °C ( $248$  y  $464$  °F), se reportan en segundos Saybolt Furol (SSF).

En esta investigación el análisis de viscosidad se realizó mediante el método ASTM D88-94, utilizando un viscosímetro tipo Saybolt (Figura 10).



Figura 10. Fotografía del viscosímetro Saybolt utilizado para esta investigación.

### 3.2 Medición de gravedad API

La gravedad API (American Petroleum Institute) es una escala arbitraria de la gravedad específica (densidad relativa) definida por el American Petroleum Institute, Bureau of Mines y Bureau of Standards (1921). Se utiliza comúnmente en la industria petrolera y tiene como base la densidad del agua (10 °API). La gravedad API se define como:

$$\text{Gravedad API a } 60\text{ }^{\circ}\text{F} = \frac{141.5}{\text{Densidad relativa } 60/60\text{ }^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

La gravedad API es un parámetro inversamente proporcional al peso específico de los aceites crudos; al disminuir el peso específico de los mismos aumentará su gravedad API. Se usa para clasificar los aceites como ligeros, medios, pesados o extrapesados. Según los organismos U.S. Energy Information Administration, Genesis Group, USA, Chevron Crude Oil Marketing, Exxon Mobil, AMSA-Australian Maritime Safety Authority, en el año 2020 (<https://wiki.anton-paar.com/en/crude-oil/>), los valores de la clasificación de los aceites crudos consisten en:

- Aceite crudo ligero: gravedad API mayor que 31.1 °API (menor que 870 kg/m<sup>3</sup>)
- Aceite crudo medio: gravedad API de 31.1 °API a 22.3 °API (870 a 920 kg/m<sup>3</sup>)
- Aceite crudo pesado: gravedad API de 22.3 °API a 10 °API (920 a 1000 kg/m<sup>3</sup>)
- Aceite crudo extrapesado: gravedad API por debajo de 10 °API (mayor que 1000 kg/m<sup>3</sup>)

En este estudio la gravedad se determinó mediante la técnica estándar ASTM D 70-03, que consiste en determinar la densidad de un líquido con el método del picnómetro, donde se pesa el picnómetro vacío, y posteriormente se registra el peso del picnómetro lleno de agua, para registrar el peso del picnómetro con la muestra de aceite.

Primero se calculó el peso de la muestra ( $W_m$ ), restando el valor del picnómetro vacío al peso del picnómetro con la muestra de aceite crudo.

Posteriormente se determinó la densidad relativa del aceite a 20/4 °C, con la siguiente fórmula:

$$\text{Densidad relativa a } 20/4 \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{W_m}{\text{Volumen del picnómetro}}$$

Tomando en cuenta que el volumen del picnómetro corresponde a la división del peso entre la densidad del agua desionizada.

Una vez obtenida la densidad relativa del aceite, se utilizaron tablas de conversión para obtener la densidad a 60/60 °F y calcular la gravedad API mediante la relación entre la gravedad API y la densidad relativa.

### **3.3 Separación y cuantificación de fracciones del petróleo**

La cromatografía líquida es una técnica de separación basada en la adsorción selectiva de diferentes constituyentes de una mezcla líquida sobre un sólido, sílice o alúmina, o mezcla de los dos. La precipitación de la fracción de asfaltenos se realiza mediante *n*-pentano, y los componentes remanentes denominados maltenos se separan por cromatografía de elusión. Cada fracción de compuestos se remueve de la columna mediante la utilización de diferentes

estándares y de elusión con diversos disolventes de polaridad variada. Se remueve el disolvente de cada fracción mediante evaporación y el análisis se completa con la determinación del peso de cada una de las fracciones de compuestos (McNair y Miller, 1998).

La separación y cuantificación de fracciones del petróleo que corresponden a hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos, se llevó a cabo mediante el método estándar de cromatografía de absorción arcilla-sílica gel (ASTM D 2007-03).

### **3.4 Determinación del contenido de azufre**

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación primaria (rayos X). En la Figura 11, la radiación primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra (Tomachuk y Martins, 2012).

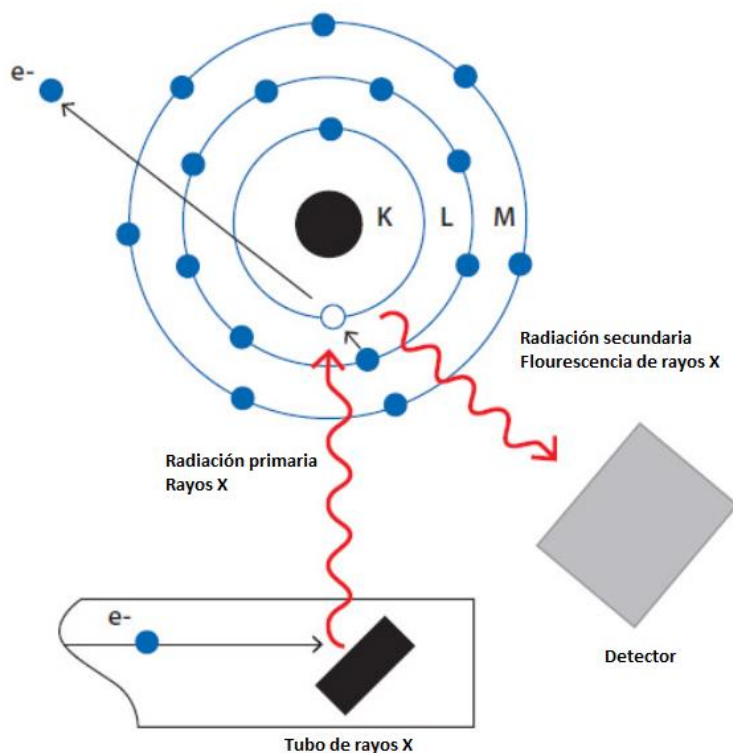


Figura 11 Ilustración del principio de medición por fluorescencia de rayos X (Tomachuk y Martins, 2012).

Esta técnica permite conocer el contenido de azufre en muestras de hidrocarburos (diésel, keroseno, aceites crudos, gasolina y otros destilados). En el método, usualmente la muestra de aceite crudo es homogeneizada mediante agitación e inmediatamente después se vierte en una cápsula de nylon. La cápsula se cubre con una película de policarbonato. Es esencial que la película esté tensa y limpia para asegurar que los resultados sean confiables debido a que las arrugas en la película afectan la intensidad de rayos X. Se debe evitar tocar el interior de la cápsula y película, ya que las huellas digitales pueden afectar la lectura, principalmente cuando se analizan niveles bajos de azufre (ASTM D 4294-03). La concentración de azufre en la muestra es calculada mediante una curva de calibración, que proporciona dos resultados para cada muestra; y el promedio de estos resultados es el contenido de azufre que se expresa en porcentaje en peso (%).

La determinación del contenido total de azufre de las muestras de aceite crudo de este trabajo de investigación se llevó a cabo mediante el método estándar de azufre en petróleo

y productos petroleros, utilizando espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa (ASTM D 4294-03).

### 3.5 Cuantificación del contenido de vanadio y níquel

En este proyecto se realizó la cuantificación del vanadio y níquel mediante espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo (ICP-MS, por sus siglas en inglés).

Las concentraciones y relaciones de vanadio y níquel pueden ser utilizadas para clasificar y correlacionar los aceites crudos (Peters *et al.*, 2005). En esta técnica se combina una fuente de ion plasma a alta temperatura y a presión atmosférica, con un espectrómetro de masa al alto vacío como un detector (Figura 12). La muestra en estado líquido es vaporizada e ionizada mediante un plasma de argón (Ar). Los iones formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados. El plasma se genera al hacer que el argón se exponga a una descarga eléctrica que forma iones y electrones; bajo la influencia del campo electromagnético de alta frecuencia, las partículas cargadas calientan el argón hasta que el plasma alcanza una temperatura de 5500-8000 °K. Esto conlleva a una vaporización casi completa del analito y a una alta eficiencia de atomización (Vandecasteele, 1997).

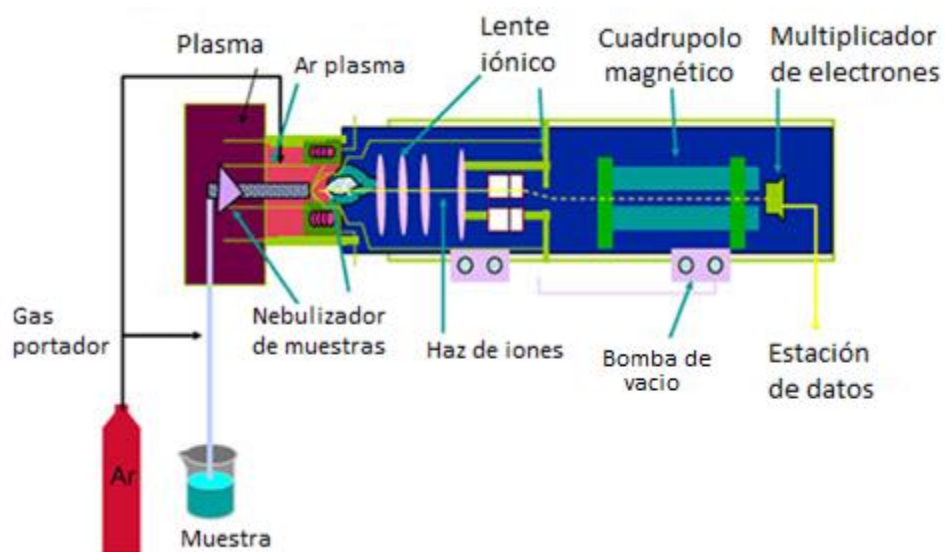


Figura 12. Esquema de un espectrómetro de masas con plasma por acoplamiento inductivo (Traducida de <http://www.merckmillipore.com/MX/es/water-purification/learning-centers/applications/>).

Los iones producidos en el plasma son dirigidos en una dirección axial a través de un orificio estrecho (aproximadamente 0.7-1.2 mm de diámetro) dentro de una bomba de vacío con lentes electrostáticos, extraídos hacia el analizador de masas. En la espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo la separación de masas se realiza mediante un cuadripolo (Marczenko, 1986).

### 3.7 Cromatografía de gases

La identificación y cuantificación de *n*-alcanos e isoprenoides en muestras de aceite crudo se realiza mediante cromatografía de gases, esta técnica se refiere a la separación de componentes de una mezcla durante su paso sobre una fase estacionaria (sólida o líquida), que tiene afinidad variable por los diferentes tipos de compuestos. La mezcla se mueve sobre la superficie de la fase estacionaria (*elución*), en un fluido adecuado que se denomina fase móvil, y la separación de componentes resulta de sus diferentes grados de retención en la fase estacionaria (Killops y Killops, 2005, Peters *et al.*, 2005).

En la cromatografía de gases, la fase estacionaria es una película delgada que recubre la pared interior a lo largo de una columna capilar, tubular abierta. Las columnas generalmente están hechas de sílice y miden de 30 a 60 m de largo, con un diámetro interno de 0.25mm. La fase estacionaria es a menudo una película líquida de metil sílice de 0.25  $\mu\text{m}$  de espesor, que se inmoviliza a la pared de la columna por el enlace químico. La fase móvil es un gas inerte, que pasa a través de la columna bajo presión. Esta técnica de separación se denomina estrictamente cromatografía gas-líquido porque implica una fase móvil gaseosa (gas acarreador) y una fase estacionaria líquida (McNair y Miller, 1998, Peters *et al.*, 2005).

Los compuestos individuales presentes en una mezcla idealmente emergen del extremo de la columna en diferentes intervalos, sin que eluyan al mismo tiempo dos compuestos. Debido a que un compuesto se puede mover a lo largo de la columna solo en fase gaseosa, el tiempo que tarda en eluir (tiempo de retención) depende de su presión de vapor y su



afinidad química por la fase estacionaria (coeficiente de partición). Cuanto menor sea la presión de vapor de un componente y/o mayor sea su afinidad por la fase estacionaria, más tiempo tardará en eluir (Killops y Killops, 2005).

El procedimiento para realizar cromatografía de gases consiste en inyectar una cantidad de muestra ( $<0.1 \mu\text{l}$ ), en el cromatógrafo de gases (Figura 13); cada muestra inyectada a la fase móvil a través de la columna capilar se vaporiza y se mezcla con el gas acarreador inerte, típicamente helio o hidrógeno (Peters *et al.*, 2005).

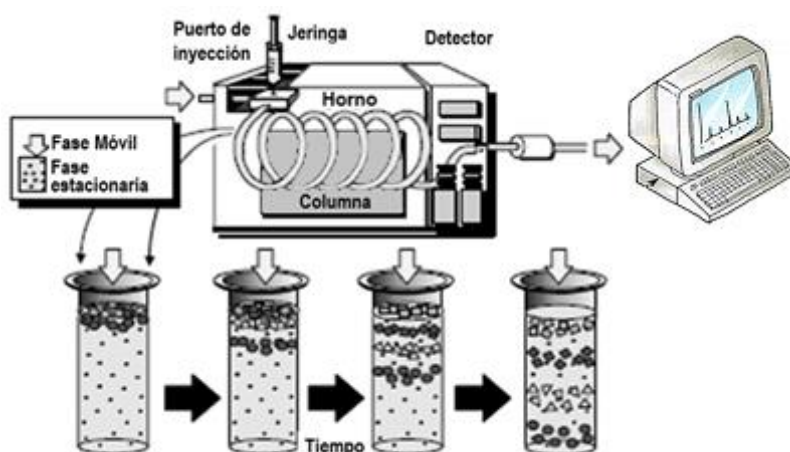


Figura 13. Esquema de un cromatógrafo de gases. La parte inferior ilustra la separación de los compuestos durante su paso a través de la columna capilar (Modificada de Peters *et al.*, 2005).

La cromatografía de gases en este trabajo de investigación se realizó mediante un cromatógrafo de gases Marca HP 6890 N con auto muestreador (Figura 14), equipado con sistema de inyección automático, detector de ionización de llama (FID), y un inyector split/splitless. La separación de compuestos se efectuó utilizando una columna capilar de sílice fundido DB-5 de 30m de largo,  $0.32 \mu\text{m}$  de diámetro interno x  $0.25 \mu\text{m}$  de espesor de recubrimiento. Se empleó helio como gas acarreador y un sistema Network CG System de Agilent Technologies para la adquisición e integración de información cromatográfica.



Figura 14. Ejemplo de cromatógrafo de gases HP 6890 N (Fuente: <https://gentechscientific.com/agilent-gc-systems/770-agilent-6890n-headspace.html>).

### 3.8 Análisis de hidrocarburos alifáticos y aromáticos

La técnica se basa en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y carga. Un espectro de masas será, en consecuencia, una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga ( $m/z$ ) de cada uno de ellos (Sparkman *et al.*, 2011). Con la CG-EM, los compuestos que emergen de la columna son bombardeados por electrones de alta energía, para expulsar un electrón de cada molécula, produciendo iones moleculares cargados positivamente y que tienden a fragmentarse en iones más pequeños y estables, particularidad de las unidades estructurales presentes en la molécula parental (Killops y Killops, 2005).

Peters *et al.*, (2005) describen la técnica de CG-EM; esta consiste en la separación de compuestos por cromatografía de gases inicialmente, seguido de la transferencia de compuestos separados a la cámara de ionización del espectrómetro de masas, y la ionización y aceleración de los compuestos por el tubo de vuelo; continuando con el análisis

de masas de los iones y la detección de los iones enfocados por el multiplicador de electrones; y la adquisición, procesamiento y visualización de los datos (Figura 15).

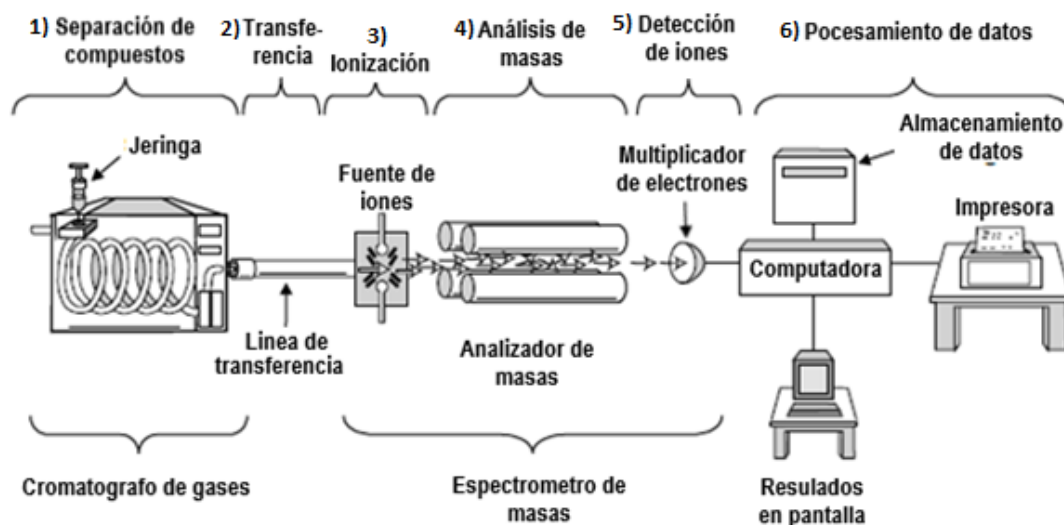


Figura 15. Esquema de un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (Traducida de Peters *et al.*, 2005).

La identificación y cuantificación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos se realizó mediante cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (CG-EM). En esta investigación el análisis de las muestras de aceite crudo se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases HP 6890N acoplado a un detector selectivo de masas, equipado con sistema de inyección automático, detector de ionización de llama (FID), y un inyector split/splitless (Figura 16). La separación de compuestos se realizó utilizando una columna capilar de sílice fundido DB-5 de 60 m de largo, 0.25  $\mu\text{m}$  de diámetro interno x 0.25  $\mu\text{m}$  de espesor de recubrimiento. Se empleó helio como gas acarreador y un sistema Network CG System de Agilent Technologies para la adquisición e integración de información de cromatografía/espectrometría de masas.



Figura 16. Ejemplo de cromatógrafo de gases 5975C acoplado a un detector selectivo de masas (Fuente: <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5989-6105FR.pdf>).

### 3.9 Análisis de huellas moleculares

La determinación de compuestos nafteno-aromáticos que se encuentran dentro de las parafinas normales (*n*-alcanos) se emplea para definir la continuidad y compartimentación de un yacimiento (Kaufman *et al.*, 1990). En este proyecto de investigación se realizó mediante el análisis de cromatografía denominado *Reservoir Oil Fingerprinting* (ROF) o análisis de huellas moleculares.

Este análisis se realizó mediante cromatografía de columna capilar con detección de ionización de flama. Para la determinación de continuidad de yacimientos es necesario obtener el detalle de las huellas moleculares de los aceites, ya que se necesitan observar las diferencias de los picos entre los compuestos aromáticos y nafténicos de las parafinas normales de C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>. Estos compuestos nafteno-aromáticos, a pesar de la baja concentración que los caracteriza, son los más adecuados para la evaluación de continuidad de yacimientos, ya que son capaces de distinguir aceites almacenados en diferentes compartimentos dentro de un mismo yacimiento. Existen más de 500 picos en un análisis de cromatografía por lo que sólo se utilizan los picos que son correlacionables en relación de peso y su área (Kaufman *et al.*, 1990).

La metodología propuesta en Kaufman (1990), empleada para definir compartimentación, consiste en cinco etapas que incluyen: 1) Muestreo de aceites crudos; 2) Análisis cromatográfico de alta resolución (ROF); 3) Selección de compuestos nafteno-aromáticos; 4) Correlación de aceites mediante diagramas de agrupamiento y de estrella y 5) Interpretación geológica.

El análisis proporciona concentraciones y relaciones de los picos de los compuestos. En métodos más recientes el análisis implementó el uso de dendogramas para conocer las relaciones entre los picos y las familias de los aceites. Los diagramas polares o de estrella son construidos mediante los resultados de las relaciones de los compuestos, permitiendo definir en la compartimentación de los hidrocarburos.

### **3.10 Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier**

La espectrometría de masas de resonancia de ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FTICR-MS por sus siglas en inglés) es un tipo de analizador para determinar la relación masa-carga ( $m/z$ ) de iones en función de la frecuencia de ciclotrón de los iones en un campo magnético fijo. En este trabajo de investigación el método analítico FTICR-MS se llevó a cabo mediante la utilización del Equipo Bruker 12 Tesla Solarix FTICR-MS, de la Universidad de Calgary (Figura 17).



Figura 17. Espectrómetro de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (Equipo Bruker 12 Tesla Solarix FTICR-MS), de la Universidad de Calgary.

Este método difiere significativamente de otras técnicas de espectrometría de masas en que los iones no se detectan golpeando un detector como un multiplicador de electrones, sino solo pasando cerca de las placas de detección. Además, las masas no se resuelven en el espacio o el tiempo como con otras técnicas, sino solo por la frecuencia de resonancia ciclotrón iónico (rotacional) del que produce cada ion a medida que gira en un campo magnético (Marshall *et al.* 1998).

Los iones son atrapados en una trampa Penning (un campo magnético con placas de captura eléctricas), donde son excitados (en sus frecuencias de ciclotrón resonantes) a un radio de ciclotrón más grande por un campo eléctrico oscilante ortogonal al campo magnético. Después de que se elimina el campo de excitación, los iones giran en su frecuencia de ciclotrón en fase (como un "paquete" de iones). Estos iones inducen una carga (detectada como una corriente de imagen) en un par de electrodos a medida que los paquetes de iones pasan cerca de ellos. La señal resultante se llama decadencia de inducción libre (FID), transitoria o interferograma que consiste en una superposición de ondas sinusoidales. La señal útil se extrae de estos datos realizando una transformación de Fourier para dar un espectro de masas (Marshall *et al.* 1998).

Oldenburg, *et al.* (2014 y 2017) mencionan que en este análisis geoquímico las muestras de aceite crudo son ionizadas con electrospray en modo ion negativo (ESI-N) y positivo (ESI-P), así como utilizando una fuente de ionización de presión atmosférica en modo ion positivo (APPI-P). Los parámetros de ionización por electrospray incluyen una tasa de flujo de 200  $\mu\text{L/h}$ , 4 kV de voltaje capilar y una presión de nebulizador de 1.0 bar. Los análisis que se realizarán utilizando una solución muestra (blanco) a 0.25 mg/mL en metanol, con 2% de hidróxido de amonio para el modo ESI-N y 1% de ácido fórmico para modo ESI-P. La ionización APPI-P utiliza una lámpara de kriptón a 10.6 eV como fuente de iones, con una temperatura de transferencia capilar de 400°C y una presión de nebulizador de 1.0 bar. Los análisis APPI-P se realizarán utilizando una solución muestra (blanco) a 0.25 mg/mL en metanol:tolueno (1:1).

En este trabajo, la aplicación de esta técnica involucro la adición de 10  $\mu\text{L}$  de reserpina a ambos aceites y extractos previo al análisis para evaluar la eficiencia de la calibración interna. Durante la prueba del FTICR-MS, los iones variando de  $m/z$  150 a 1500 se aislaron por un cuadrupolo lineal y se acumularon por un período de 5-50 ms en la celda de colisión, previo a su transferencia a la celda de resonancia ion ciclotrón (ICR). Los espectros se colectarán en el modo de absorción, utilizando un algoritmo propuesto por Kilgour *et al.*, 2013. Doscientos transientes de 8 millones de puntos en dominio de tiempo se colectarán y utilizarán para mejorar la relación señal/ruido experimental (Oldenburg, *et al.*, 2017).

Los datos crudos de FTICR-MS se procesaron mediante un paquete de software de calibración y asignación de picos (CaPA v.1; Aphorist Inc.). Los picos con SNR mayor a 5 se asignarán basados en mediciones  $m/z$  altamente precisas y en patrones de isótopos estables (hasta el tercer isotópologo más intenso) cuando sea posible. Las barreras de composición elemental (número de átomos por molécula) utilizado en el procesado de datos probablemente incluye  $^{12}\text{C}_{4-95}$ ,  $^1\text{H}_{0-200}$ ,  $^{16}\text{O}_{0-10}$ ,  $^{14}\text{N}_{0-8}$ ,  $^{32}\text{S}_{0-4}$ ,  $^{23}\text{Na}_{0-2}$ ,  $^{15}\text{P}_{0-2}$ , and  $^{35}\text{Cl}_{0-2}$  (donde los subíndices denotan el número atómico permitido en la molécula), donde solamente las mediciones con un error menor a 300 ppb se aceptarán. El espectro de masas se calibrará internamente utilizando series homólogas presentes en cada muestra. Se

analizarán blancos de solvente que se analizarán para cada modo, y los picos más prominentes detectados en los espectros en blanco se omitirán de la consideración de los resultados de las muestras. La manipulación y visualización de datos se realizará utilizando el software Ragnarök v.2.1 (Oldenburg, *et al.*, 2017).

### **3.11 Preparación y elaboración de láminas delgadas de sedimentos no consolidados**

El procedimiento técnico para la elaboración de láminas delgadas de sedimentos no consolidados impregnados de aceite crudo fue realizado en el Instituto Mexicano del Petróleo y consiste en: inicialmente en calentar las muestras en una parrilla a 25°C para secar los hidrocarburos (aproximadamente 24 horas); posteriormente se colocó una porción de la muestra (8g aprox.), en moldes rectangulares de plástico se vacía una resina líquida para formar una tableta; se coloca en un desgasificador para eliminar burbujas y que se distribuya homogéneamente la resina en la muestra de sedimentos para encapsularlos; y, se dejó reposar y secar por un mínimo de 12 horas.

Una vez que la resina de la tableta ha solidificado se extrae del molde y se continúa con el proceso de pulido y laminado con ayuda de abrasivo y diésel. En el proceso de pulido de este tipo de muestras es muy importante la utilización de diésel, ya que se tratan sedimentos no consolidados y el hacerlo a base de agua resulta perjudicial ya que las arcillas presentes podrían desprenderse con mayor facilidad de la lámina delgada (Figura 18).



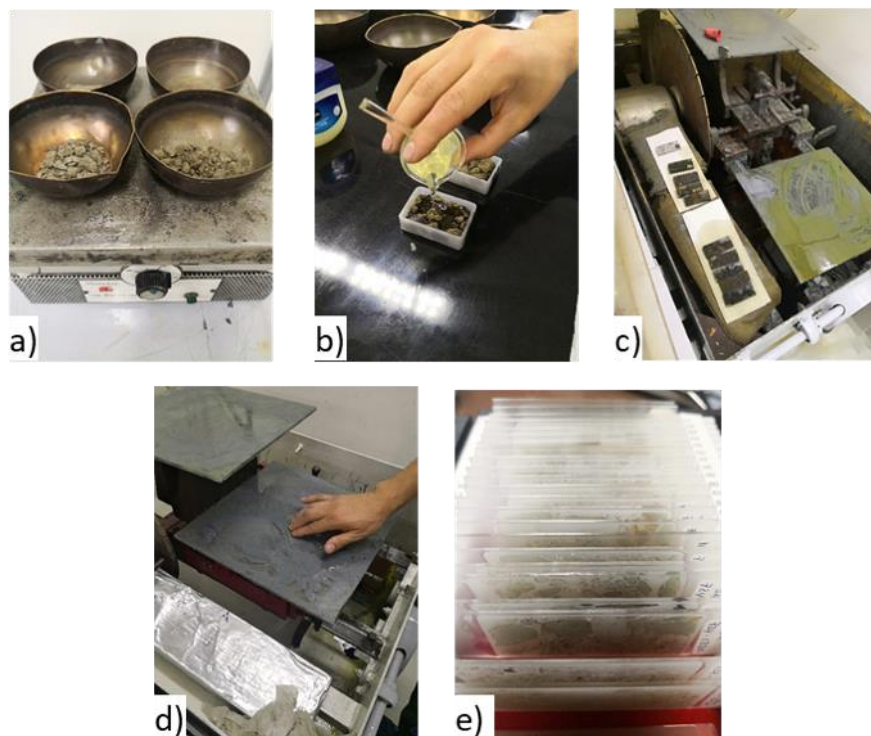


Figura 18. Proceso de elaboración de láminas delgadas de sedimentos no consolidados. a) Muestras de canal-secado de sedimentos, b) Formación de la tableta de resina con sedimentos, c) Corte y pulido de tableta, d) Elaboración de la lámina delgada y e) Láminas delgadas producto de las muestras de canal seleccionadas.

### 3.12 Trasvasado de muestras de aceite crudo para análisis geoquímicos

La metodología para el muestreo de petróleo consistió en la colecta de muestras evitando la contaminación cruzada ocasionada por agentes orgánicos externos. El uso incorrecto del equipo de muestreo como lo es el tubo de acero inoxidable y los viales (frascos de vidrio), libres de contaminantes orgánicos altera la composición original. Para el trasvasado es necesario portar equipo de seguridad (guantes de nitrilo, bata de laboratorio y lentes de protección).

El trasvasado de los aceites crudos para análisis geoquímicos consistió en obtener muestras de fluidos petroleros en viales indicando el nombre del Pozo, profundidad, fecha, temperatura a la que se colectaron.

Una vez colectados los aceites crudos se deben trasvasar en viales de menor volumen utilizando una campana de absorción de gases, identificando con una etiqueta en el vial con el nombre del pozo al que pertenece la muestra de aceite crudo y evitando la contaminación de las muestras de aceites crudos. Si los viales se contaminan por fuera por la misma muestra o si se derrama un poco del aceite crudo en el área de trabajo es importante quitar los residuos con papel y un poco de diclorometano (Figura 19).

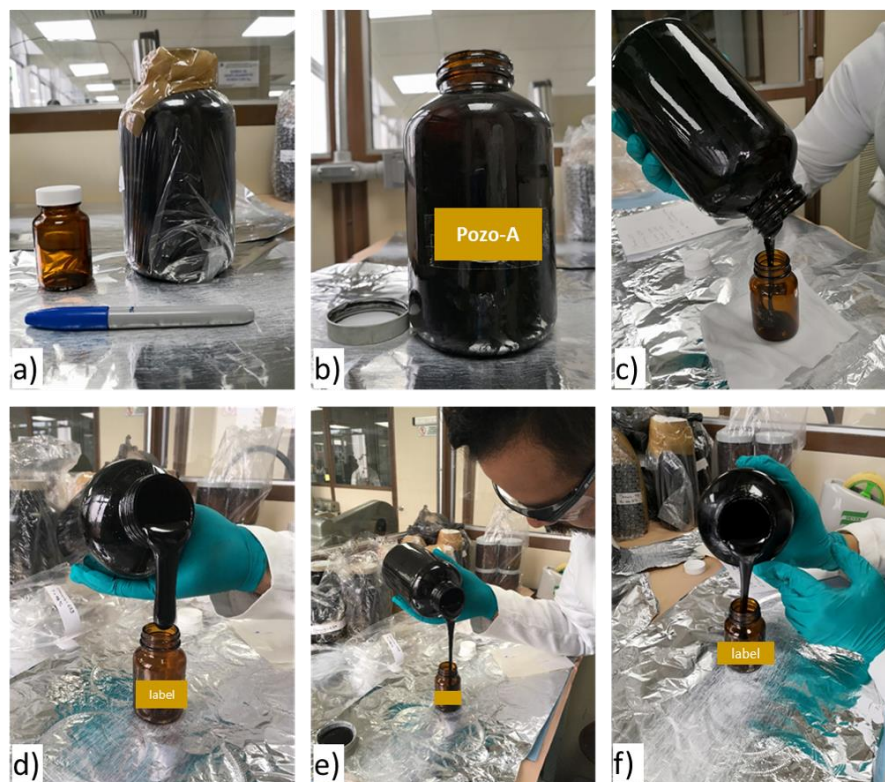


Figura 19. Proceso de preparación de muestras de aceite crudo para análisis geoquímicos. a) Vial para trasvasado y muestra de aceite crudo, b) Identificación de aceite crudo, c) Preparación de área para trasvasado; d), e) y f) Rotulación de viales y técnica de trasvasado de aceites crudos.

## Capítulo 4. Resultados y discusión

En el este capítulo se presentan los resultados de las observaciones estratigraficas basadas en las interpretaciones de los análisis desarrollados en las muestras de canal, así como de los registros geofísicos de los pozos en estudio; además de los analisis geoquimicos realizados a las muestras de aceites crudos en este trabajo. Adicionalmente se realiza el análisis y la discusión de los mismos.

### 4.1 Análisis de facies sedimentarias.

Se realizó el análisis de facies sedimentarias mediante la interpretación de las sucesiones presentes en los pozos de esta investigación, con la finalidad de definir los cuerpos o volúmenes de sedimentos acumulados y realizar la asociación de facies para determinar el ambiente sedimentario.

La interpretación de resultados de petrografía y de difracción de rayos X de las muestras de canal del Pozo Z se hizo tomando en cuenta que el intervalo donde se localiza el yacimiento corresponde a la Formación Paraje Solo, ubicado entre los 600 y los 1300 metros de profundidad, para clasificar los tipos de sedimentos presentes en el área de estudio. Asimismo, se llevó acabo la calibración y definición de electrofacies con apoyo en los registros geofísicos de los pozos donde se colectaron los aceites crudos.

#### 4.1.1 Petrografía de muestras de canal

La petrografía de las muestras de canal pertenecientes al Pozo Z se realizó con la finalidad de determinar su mineralogía para utilizarla en la calibración de los registros geofísicos para definir las electrofacies.

De un total de 24 muestras preseleccionadas del Pozo Z (Figura 20), se seleccionaron 19 muestras de canal para análisis de petrológicos con base en la interpretación preliminar del registro de rayos gamma; ya que este registro permite conocer la radiactividad de las rocas, diferenciando las zonas con alto contenido de arcillas con mayor radiactividad (zonas

sucias), de las de bajo contenido en arcillas con menor radiactividad (zonas arenosas, limpias).

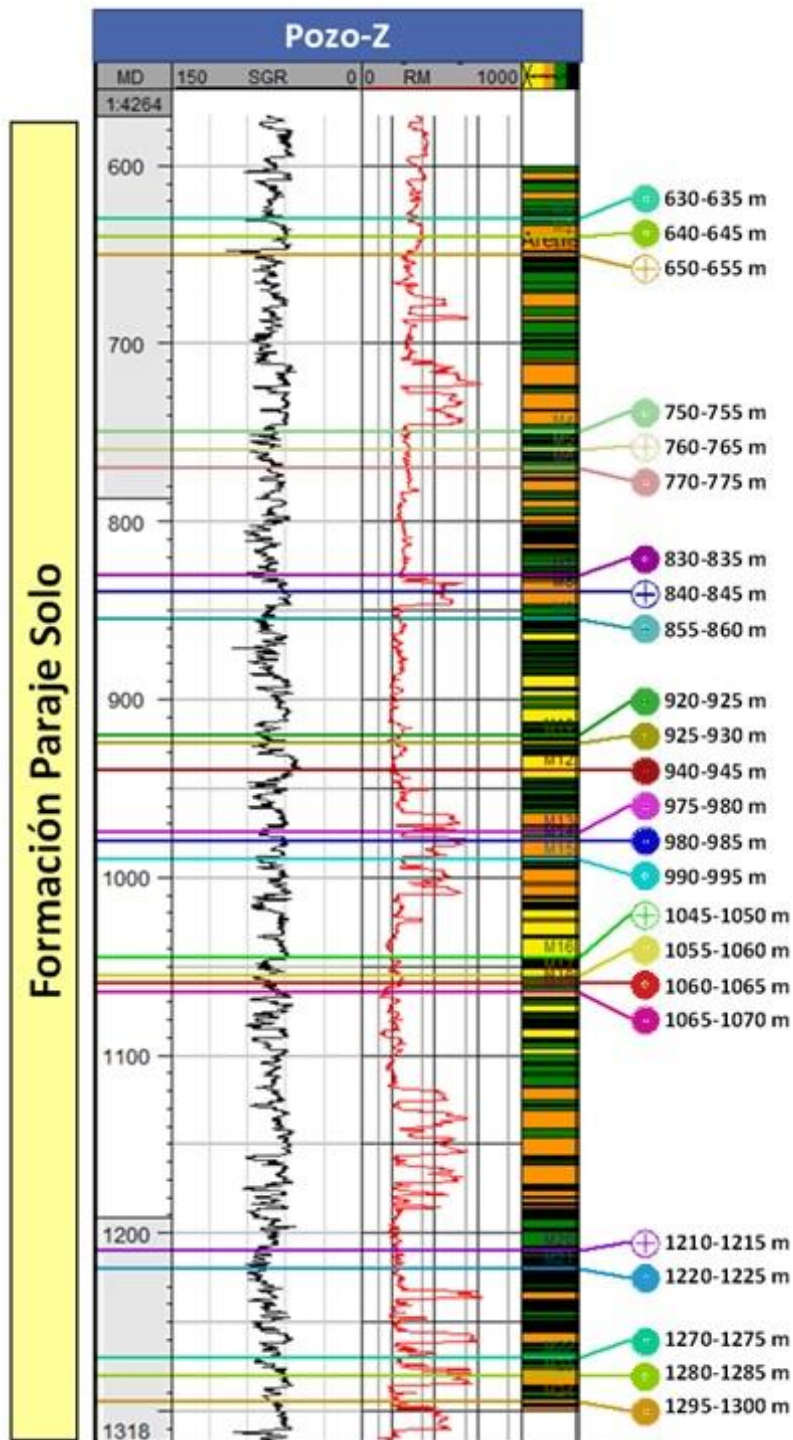


Figura 20. Columna en la que se presenta la selección de las 19 muestras de canal del Pozo Z para estudios de petrografía. Marcador relleno representa la muestra seleccionada.

Se utilizó el método de conteo de puntos en microscopio petrográfico para definir los porcentajes de los minerales presentes en las muestras estudiadas y de esta forma, clasificarlas de acuerdo con Garzanti (2016). El análisis petrográfico de las muestras de canal del Pozo Z se incluye en el Apéndice I.

En la Figura 21 se presentan los porcentajes de los minerales y el diagrama ternario de la clasificación de las muestras de canal en donde se observa que la composición de la mayoría de las muestras de arena tiene principalmente líticos (circulo amarillo inferior derecha), un menor número de muestras exhibe un mayor porcentaje de cuarzo, (forma azul superior) y un número reducido de muestras presenta un importante porcentaje en feldespatos (se incluyen en la forma color verde inferior izquierda del diagrama ternario).

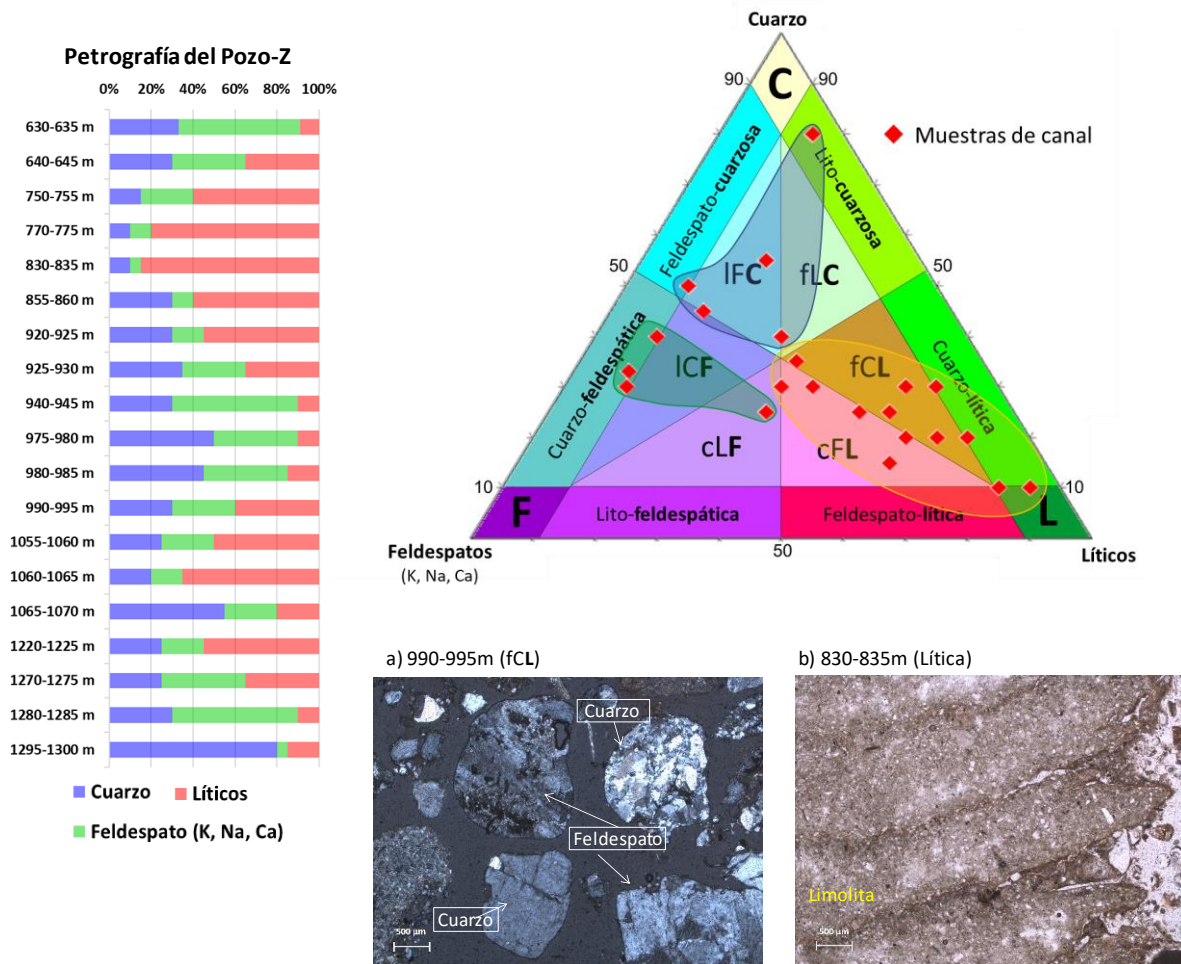


Figura 21. Diagrama ternario de clasificación de arenas y areniscas, y fotomicrografías representativas de las muestras de canal analizadas (a) muestra feldespato lítica cuarzosa y b) muestra lítica compuesta por limoliota). En el diagrama ternario, C es cuarzo, F son feldespatos, L son líticos. a) y b) son La clasificación se realizó mediante el cálculo de porcentajes de minerales observados en microscopio petrográfico. Las categorías centrales del diagrama presentan un porcentaje mayor al 10%, en la nomenclatura la letra inicial representa la menor abundancia y la letra al final describe la mayor abundancia de clastos observados en la muestra. En los líticos se incluyen carbonatos y pedernal (diagrama ternario traducido de Garzanti, 2016).

#### 4.1.2 Difracción de rayos X en muestras de canal

La semicuantificación de los compuestos minerales presentes en las muestras de canal del Pozo Z se realizó mediante difracción de rayos X. Los resultados de difracción, así como los difractogramas de las muestras analizadas se presentan en el Apéndice II. Los minerales presentes en las muestras de arena del Pozo Z son principalmente cuarzo, feldespatos, plagioclasas, arcillas, calcita, calcopirita y barita.

En la Figura 22 se muestran los resultados de difracción de rayos X de las muestras de canal seleccionadas del Pozo Z, expresados en porcentaje. Se observa, de forma general, que las muestras están enriquecidas en fragmentos de cuarzo y feldespato. Además, algunas muestras presentan porcentajes mayores a 10% de arcillas; calcita solo fue encontrada en las muestras con profundidades de 750 m y 980 m y calcopirita en las dos muestras localizadas a mayor profundidad. La presencia de barita en todo el pozo se atribuye a los fluidos petroleros empleados en la perforación.

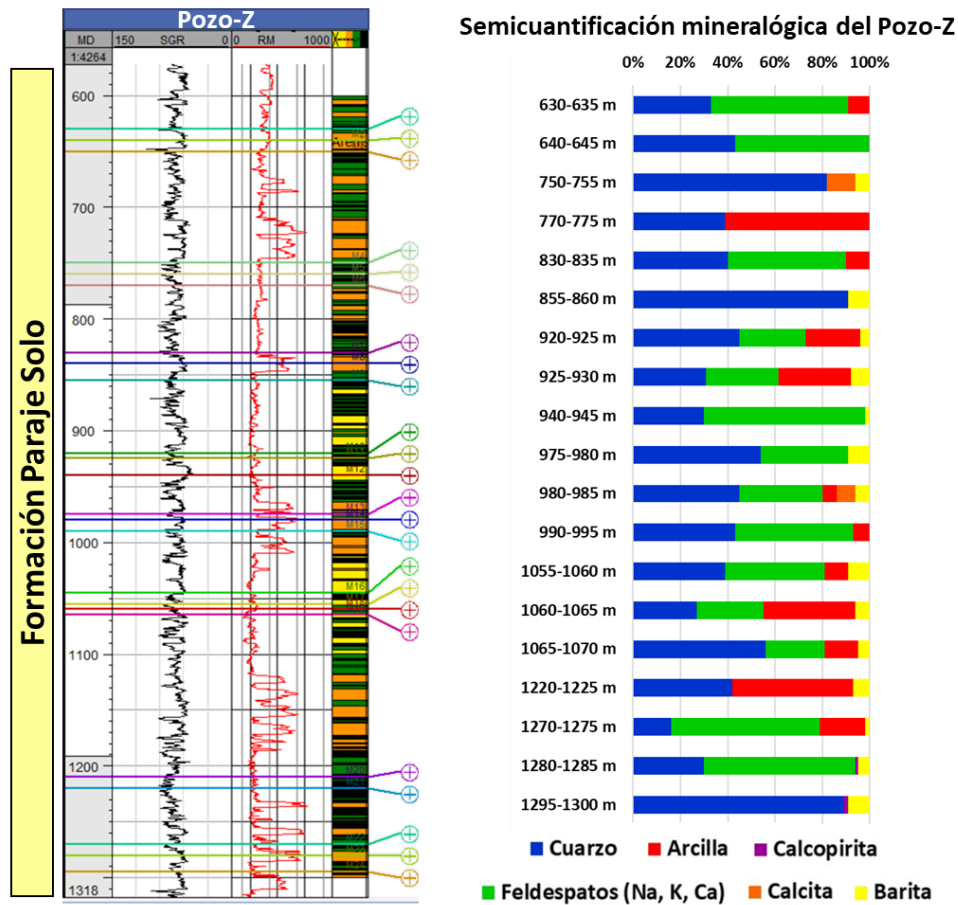


Figura 22. Semicuantificación en porcentaje de los compuestos minerales presentes en las muestras de canal seleccionadas del Pozo Z para análisis por difracción de rayos X.

#### 4.1.3 Análisis de electrofacies de pozos seleccionados

Las electrofacies se definen como el conjunto de las respuestas de los registros geofísicos que caracterizan un estrato y que permiten que pueda ser diferenciado de los otros que los rodean (Serra y Abbott, 1982). El análisis de electrofacies se refiere a la interpretación de estratos en términos de ambientes de depósito; las electrofacies se pueden asignar generalmente a una o más litofacies pues las respuestas de los registros son las medidas de las características físicas de las rocas (Ávila y Hernández, 2012).

El análisis de electrofacies se efectuó en el intervalo productor de hidrocarburos que corresponde a la Formación Paraje Solo. El análisis se inicia con la interpretación de los registros geofísicos de Rayos Gamma (GR, por sus siglas en inglés) y de resistividad, ambos disponibles en todos los pozos donde se colectaron los aceites crudos para este estudio.

En la Figura 23 los registros de rayos gamma (GR), son medidos en un rango que va de 0-150 API permitiendo distinguir zonas ricas en arenas y arcillas, el color amarillo se interpreta como cuerpos de arenas con radiactividades menores a 60 API y el morado como volúmenes ricos en arcillas mayores a 60 API. El registro de resistividad (RM), que se grafica de 0.20 a 1000 mV en escala logarítmica indica presencia de arcillas con valores menores a 10 mV en el registro exhibiendo colores en el registro que van azul oscuro a morado, y de arenas impregnadas por hidrocarburos marcadas por las resistividades más altas con valores mayores a 100 mV, de color azul claro y verde en el relleno de la curva de este.



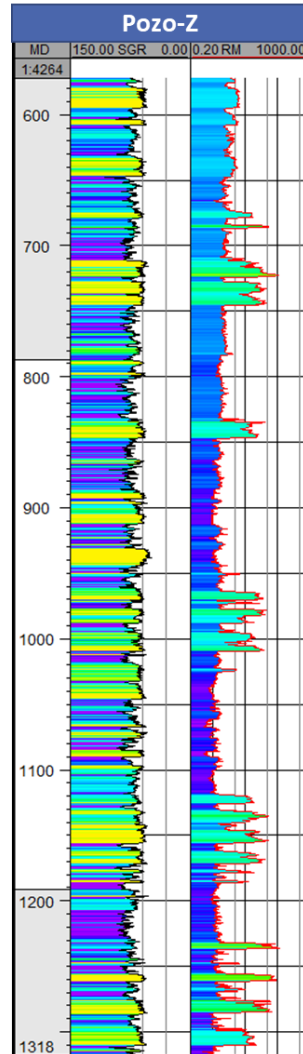


Figura 23. Registros de rayos gamma (GR) y de resistividad (RM), del Pozo Z, los colores claros representan las zonas ricas en arenas y los colores oscuros las zonas ricas en arcillas.

La calibración de los registros geofísicos se realiza comparando los resultados de petrografía y de difracción de rayos X. Es importante señalar que los resultados de difracción de rayos X y de petrografía son similares (Figura 24). Sin embargo, en las muestras M3, M5 y M6 los porcentajes de las arcillas presentes, exhiben una clara diferencias y esto se debe a que se tomó una mayor cantidad de arcillas en los análisis petrográficos con el fin de observar la composición de los fragmentos arcillosos de mayor tamaño.

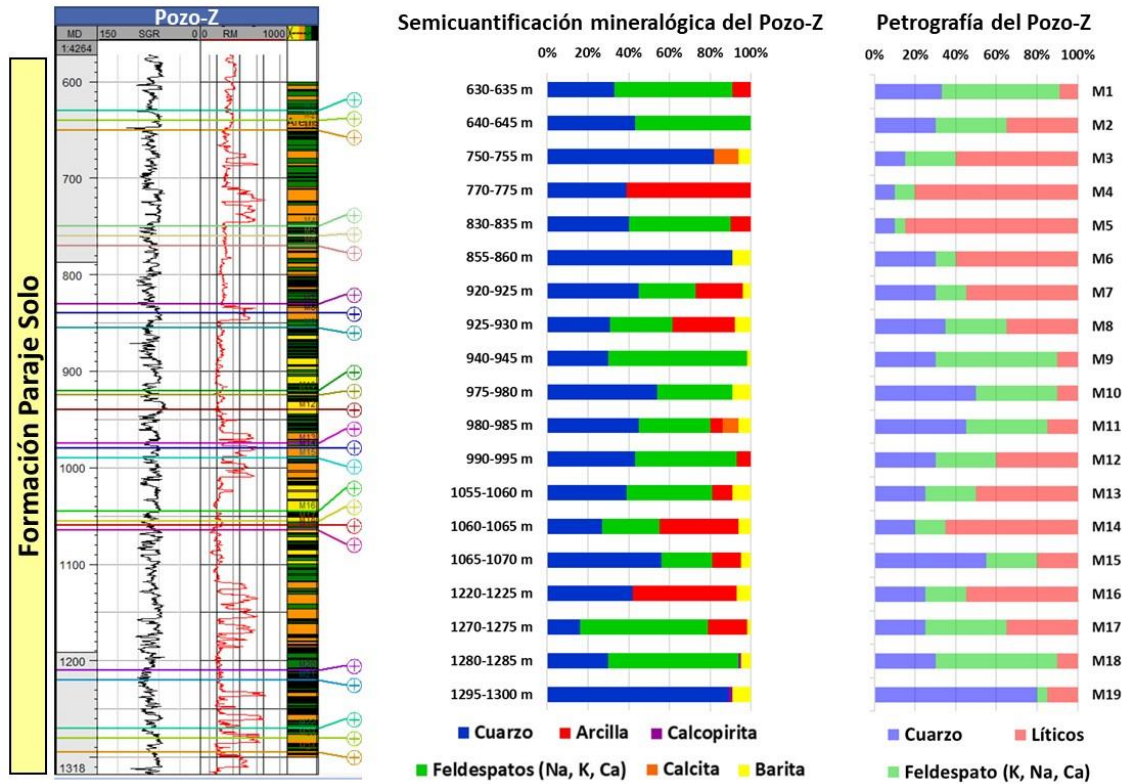


Figura 24. Calibración de la información de registros geofísicos de Rayos Gamma (GR), y de resistividad (RM), con los resultados de los análisis de difracción de rayos X y de petrografía de las muestras seleccionadas del Pozo Z.

La integración de los resultados de petrografía y de difracción de rayos X con los registros geofísicos permitieron definir cuatro electrofacies que consisten en 1) arena con un contenido de 0-20 % de arcillas; 2) arena arcillosa con un contenido de 20-50 % de arcilla; 3) limolita un contenido de 50-80 % de arcillas; y 4) lutita con un contenido de 80-100 % de arcillas (Figura 25).

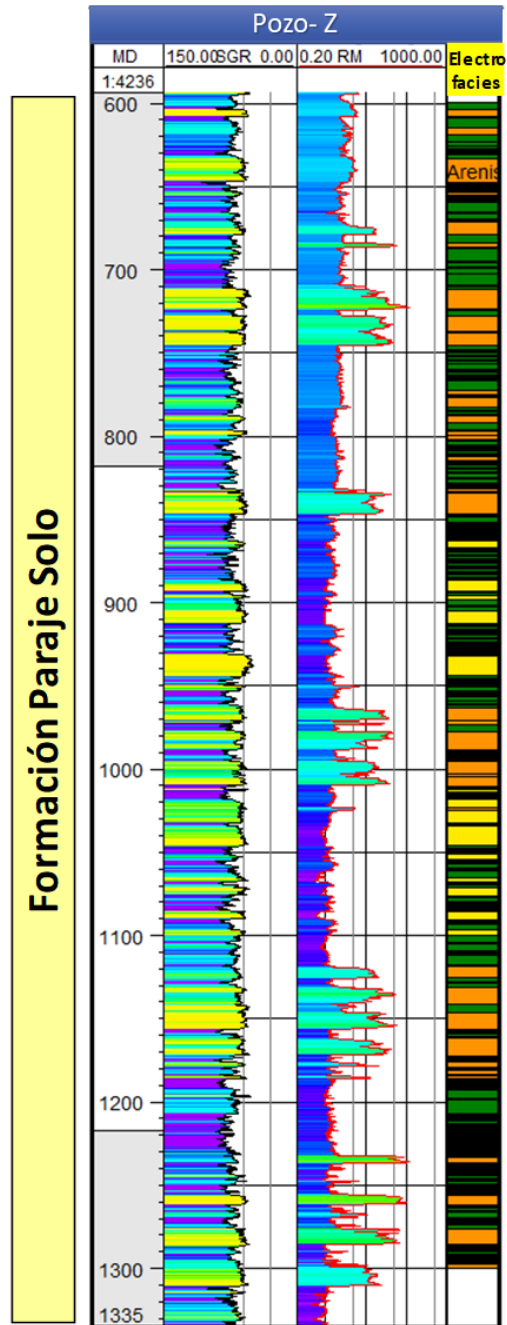


Figura 25. Electrofacies determinadas en el Pozo-Z.

Tomando como referencia la calibración realizada en el Pozo-Z se llevó a cabo la definición de electrofacies para los 12 pozos donde se colectaron los aceites crudos en estudio (del Pozo A al Pozo L).

#### 4.1.4 Interpretación sedimentológica

La definición del ambiente sedimentario se realizó mediante el estudio del comportamiento del registro de Rayos Gamma de los pozos en estudio con base en la clasificación de patrones que se relacionan a ambientes sedimentarios de depósito y de la interpretación de las electrofacies de los pozos en donde se colectaron las muestras de canal y de aceite crudo. Además, los registros de rayos gamma son a menudo utilizados para inferir cambios en la energía de depósito; con el incremento de la radioactividad se refleja un incremento en el contenido de arcilla y una disminución en la energía de depósito (Emery y Myers, 1996).

En la Figura 26 se observan las respuestas idealizadas de los registros de Rayos Gamma con forma cilíndrica, de embudo, de campana, simétrica y aserrada; que de acuerdo con sus patrones de sedimentación son agradante, progradante, retrogradante, progradante y retrogradante, y agradante respectivamente. Se distinguen además los tipos de sedimentos en las formas de embudo y campana; en las respuestas se logra visualizar la energía de depósito, y se realiza la asociación de estas con ambientes de depósito sedimentario.

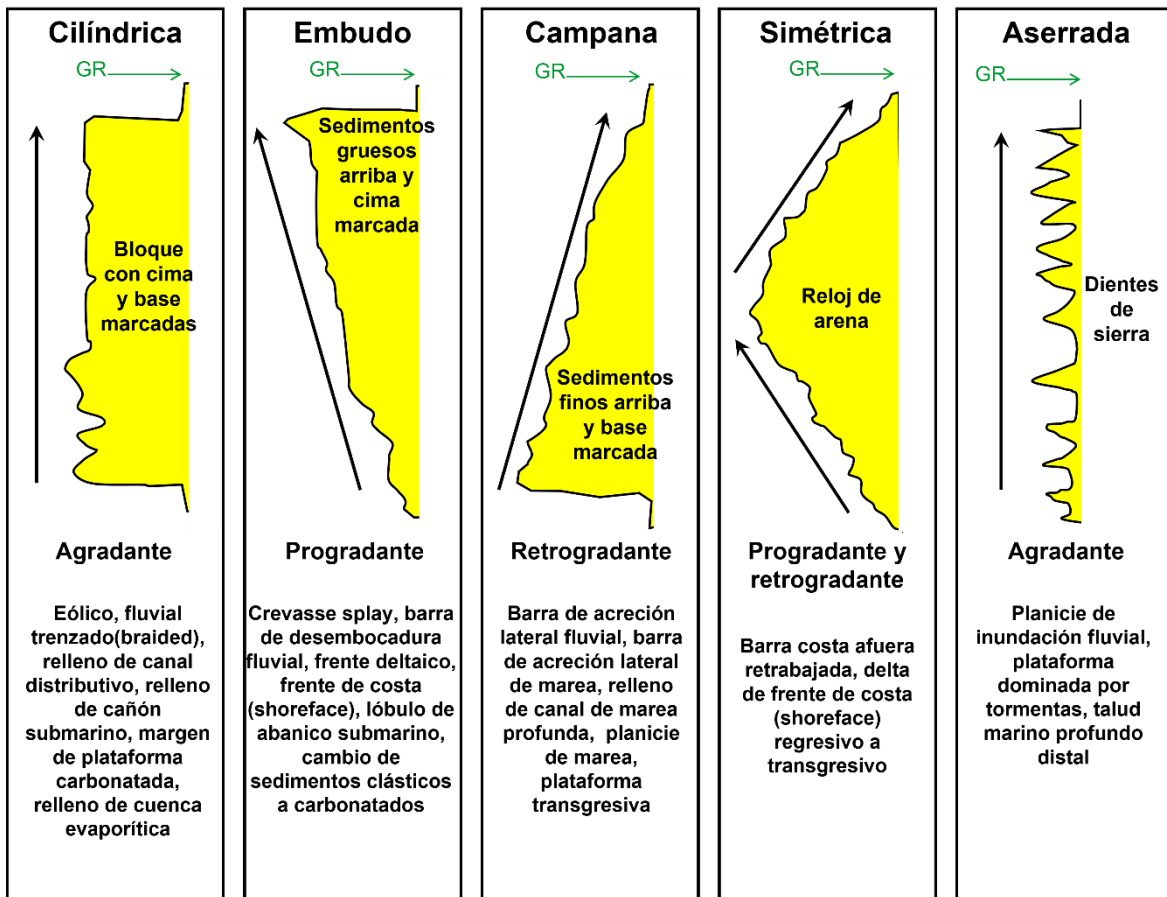


Figura 26. Respuesta idealizada de los registros de Rayos Gamma (GR), para la estimación de litología, energía de depósito y ambiente de sedimentación, asumiendo que la porosidad está saturada por agua salada (modificada de Emery y Myers, 1996).

La interpretación realizada de los registros geofísicos de Rayos Gamma y de resistividad de los pozos del área de estudio junto con el análisis de electrofacies permitieron definir los ambientes sedimentarios asociados a rellenos de canal distributivo, planicies de inundación y barras de desembocadura (Figura 27).

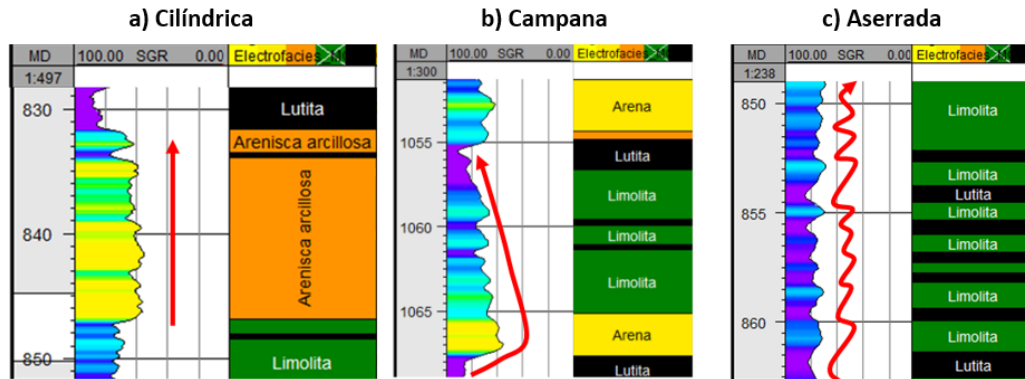


Figura 27. Análisis de respuestas del registro de Rayos Gamma del Pozo Z e interpretación de electrofacies para la definición del ambiente sedimentario. a) Respuesta en forma cilíndrica en electrofacies de arena arcillosa, b) Respuesta en forma de campana en electrofacies con retrogradación de arenas a lutitas y c) Respuesta en forma de sierra o aserrada en electrofacies con intercalación de lutitas y limolita.

Indicando que se trata de un ambiente sedimentario de depósito fluvial en donde dominan las planicies de inundación o llanura aluvial (floodplain), depositada lejos del cauce del río en una zona llana y deprimida, inundada sólo durante grandes crecidas del río; y que están constituidos por sedimentos finos (limos y arcillas) que van suspendidos en las aguas de inundación. Estos depósitos tienden a desarrollar poco espesor, comúnmente, a lo largo del tiempo geológico dando lugar a secuencias agradantes y retrogradantes, indicando la actividad de regresiones y transgresiones de la línea de costa sugiriendo que el sistema sedimentario fluvial se localiza en una zona de transición (Miall, 1977; 1985 y 2014).

De acuerdo con el análisis anterior se utilizó el modelo que contiene las facies de un depósito fluvial que muestra la distribución de la facies arcillosa, facies arenosa de relleno de canal, facies de gravas con patrones de barras fluviales y bordes de canal (Figura 28).

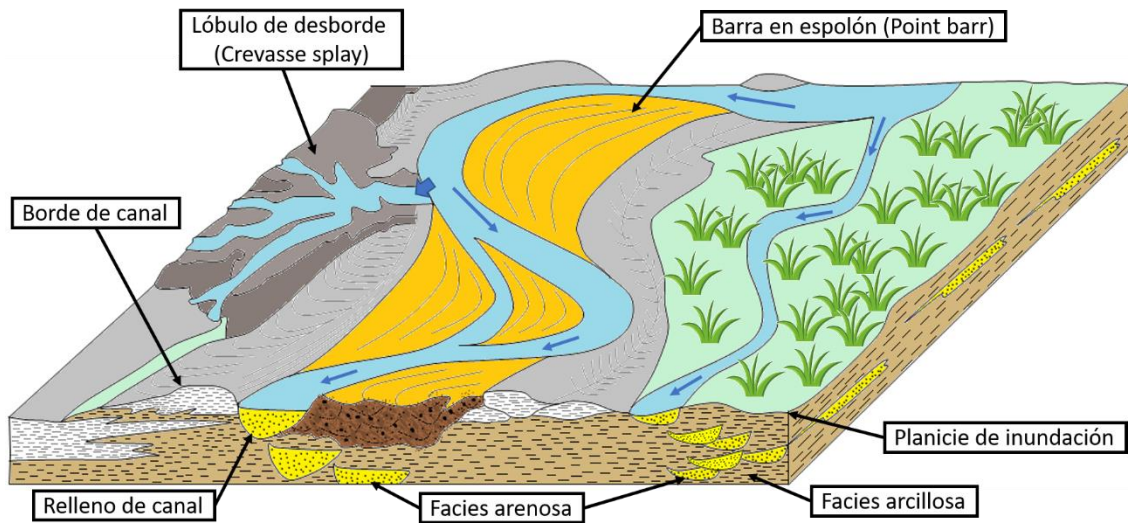


Figura 28. Esquema que muestra la distribución de facies de un ambiente de depósito fluvial; la planicie de inundación representa la facies de estudio desarrollado en este estudio (PEMEX-COMESA, 2013).

En la figura 28.1 se muestra un modelo (A), que surge de la interpretación de información sísmica de pozos a partir las características geométricas conceptuales de las facies fluviales (Pemex, 2012); además, en B) y C) se sintetiza un modelo depositacional deposicional de los siliciclasticos asociados a cuerpos turbidíticos de aguas profundas del Neógeno en la Cuenca Salina del Istmo, confinados dentro de sinformes moldeados por el emplazamiento de masas salinas alóctonas (WEC, 2010). Estos modelos sirven como ejemplo para entender la compartimentación del yacimiento estudiado en esta ésta tesis.

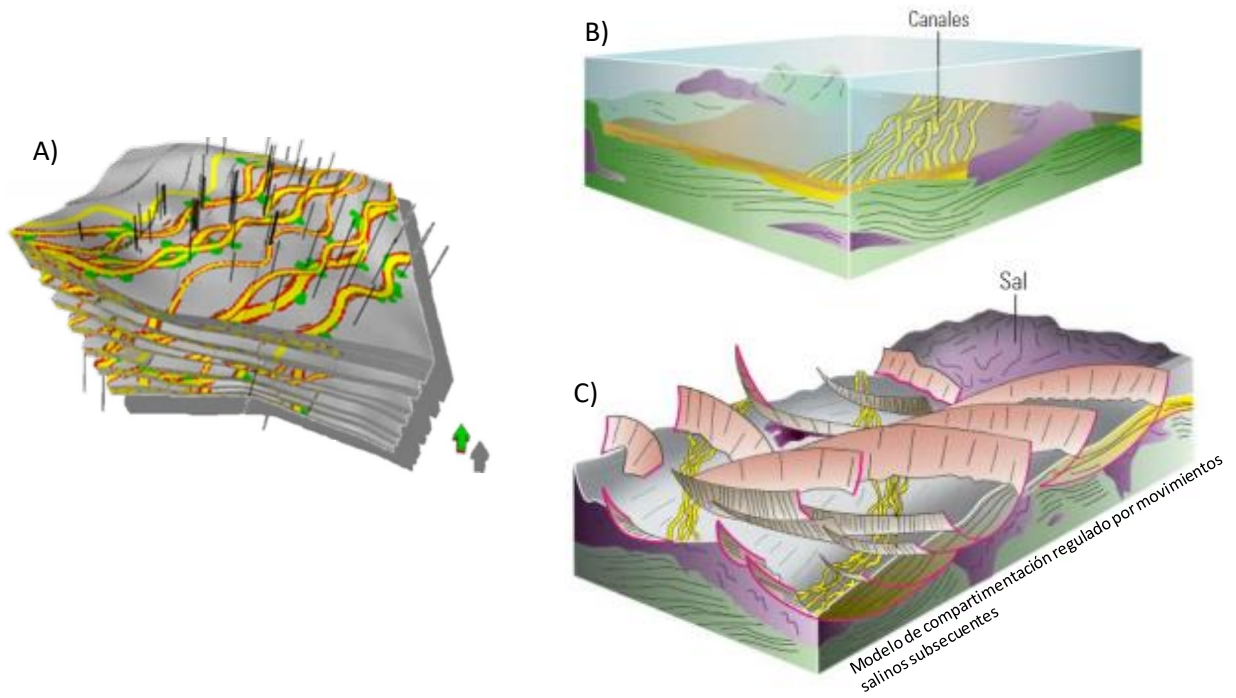


Figura 28.1 A) Modelo conceptual de ambientes fluviales a partir de la interpretación de datos sísmicos, B) Modelo sedimentario depositacional de ambientes fluviales asociados a cuerpos turbidíticos de aguas profundas; C) Modelo de compartimentación regulado por movimientos de cuerpos de sal en la Cuenca Salina del Istmo.



## 4.2 Caracterización geoquímica de aceites crudos

El objetivo de la geoquímica orgánica es aplicar los principios de la química orgánica al estudio del origen, migración, acumulación y alteración del petróleo, y utilizar este conocimiento en la exploración y producción de hidrocarburos (Hunt, 1995). La geoquímica de yacimientos tiene como objetivo definir el origen de las heterogeneidades verticales como laterales que exhiben los fluidos petroleros (agua, gas y aceite), con la finalidad de mejorar la exploración y, las estrategias de producción y desarrollo de campos petroleros (Larter y Aplin, 1995).

La caracterización geoquímica de muestras aceites crudos proporciona información detallada del ambiente de depósito y de la madurez térmica de la roca generadora, representando un papel de suma importancia en la exploración y producción de hidrocarburos (Tissot y Welte, 2013). Dentro de la etapa de evaluación de un campo petrolero, la compartimentación de yacimientos es la principal incertidumbre y un factor importante en la planeación de las estrategias de desarrollo del campo (Smalley y Hale, 1996).

La utilización de parámetros geoquímicos proporciona evidencias del ambiente de depósito, tipo de materia orgánica, madurez térmica y de los diversos procesos de biodegradación, alteración secundaria y posibles rutas de migración secundaria del petróleo. Además, permite enriquecer las interpretaciones geológicas y ayuda a proponer soluciones en problemas de exploración, producción y desarrollo de campos petroleros (Ortega y Mayol, 2012).

Los parámetros generalmente utilizados son por ejemplo el Índice de preferencia de carbono (IPC), relaciones de isoprenoides tales como pristano/fitano (Pr/Fi), relaciones de biomarcadores tales como las distribuciones relativas de los esteranos C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub>, relaciones de esteroides monoaromáticos y varias relaciones de terpanos. Otros parámetros geoquímicos relacionados con la generación de hidrocarburos son la relación isotópica de carbono  $\delta^{13}\text{C}$  y el contenido de vanadio y níquel (Peters *et al.*, 2005).

#### 4.2.1 Parámetros globales de la caracterización geoquímica

En la caracterización geoquímica de aceites crudos de esta investigación se realizó una gamma de análisis geoquímicos en 12 muestras de aceite crudo que pertenecen a una sola profundidad correspondiente al intervalo productor. En la Tabla 1 se presentan los valores determinados de los parámetros geoquímicos globales que se utilizaron para realizar la caracterización de los aceites crudos analizados en este estudio. Es importante mencionar que para describir y comparar muestras de aceites crudo empleando propiedades generales tales como: gravedad °API, concentraciones de azufre, vanadio, níquel; es necesario considerar el grado de madurez térmica de los aceites, ya que el contenido de metales y azufre disminuye con el incremento de la madurez en aceites crudos afines (Peters *et al.* 2005).

Tabla 1 Resultados de los parámetros globales de los aceites crudos analizados en este estudio.

Núm.	Nombre	Prof. media intervalos productores (MD)	° API	Viscosidad 20°C Centipoises	SAT %peso	AROM % peso	POL % peso	Insol n C5 % peso	Resinas + Asfaltenos	S % peso	V mg/Kg	Ni mg/Kg	V/(V+Ni)
1	Pozo-A	-850	10.85	2,186,800.00	25.70	33.62	22.89	17.79	40.68	3.512	183.40	24.92	0.88
2	Pozo-B	-709	10.77	2,625,744.00	21.88	33.67	23.76	20.69	44.45	3.699	140.10	20.56	0.87
3	Pozo-C	-943	10.83	2,405,964.00	24.07	32.56	20.16	23.21	43.37	3.540	218.50	30.30	0.88
4	Pozo-D	-934	11.52	43,577.13	24.90	33.24	19.16	22.70	41.86	4.127	208.90	28.88	0.88
5	Pozo-E	-743	12.14	130,074.37	27.91	33.61	20.17	18.31	38.48	3.818	215.30	33.39	0.87
6	Pozo-F	-663	11.97	271,232.50	26.92	34.11	24.03	14.94	38.97	3.426	140.30	21.77	0.87
7	Pozo-G	-1439	14.53	639,540.00	23.82	34.11	23.45	18.62	42.07	2.909	114.80	16.76	0.87
8	Pozo-H	-880	9.65	77,192.50	25.86	36.49	20.53	17.12	37.65	3.505	150.70	22.66	0.87
9	Pozo-I	-966	10.64	153,346.42	24.73	35.74	18.41	21.12	39.53	4.062	210.10	40.34	0.84
10	Pozo-J	-1129	18.68	141.60	32.42	31.79	22.09	13.69	35.78	2.943	111.90	13.75	0.89
11	Pozo-K	-1204	10.07	44,076.95	28.99	34.16	18.78	18.07	36.85	3.721	164.50	30.43	0.84
12	Pozo-L	-1138	10.80	4,375.35	27.29	35.07	16.98	20.66	37.64	3.714	154.60	20.82	0.88
13	Pozo-Z	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

MD = Metros desarrollados

°API= Gravedad API

SAT = Fracción de compuestos saturados

AROM = Fracción de compuestos aromáticos

POL = Fracción de compuestos polares

Insol nC5 = Fracción de compuestos insolubles en isoalcano C5

S = Azufre

V = Vanadio

Ni = Níquel

V/(V+Ni) = Relación de vanadio y níquel

ND = No determinado

#### 4.2.2 Facies orgánica y ambiente de depósito de la roca generadora

La facies orgánica, así como el ambiente de depósito de la roca generadora se determinan mediante la utilización de biomarcadores y huellas moleculares cromatográficas ya que proporcionan información genética acerca de las asociaciones principales de los organismos que contribuyen a la materia orgánica de los sedimentos (Tissot y Welte, 2013).

El principal contribuyente de materia orgánica marina se trata del fitoplancton, seguido de zooplancton y ocasionalmente una contribución significativa de algas marinas; otra asociación se trata de la materia orgánica continental que está formada en gran parte por plantas superiores y se ubica en ambientes fluviales y deltaicos; la última asociación importante se trata de la materia orgánica microbial, que es abundante en ambientes lacustres y palustres donde el material de plantas se ha degradado intensamente durante periodos alternantes de actividad microbiana subárea e inundación con agua (Tissot y Welte, 2013) .

La definición de ambiente de depósito en este trabajo se realizó mediante la interpretación e integración de los resultados de diversos análisis geoquímicos.

De acuerdo con la clasificación de aceites crudos y con base en su gravedad API o densidad específica (Tabla 2), se determinó que los aceites son pesados y extrapesados, ya que la mayoría de los aceites crudos tienen valores en el rango de 9 a 13 grados de gravedad API, siendo el Pozo-H el de menor gravedad API (9.6) y el Pozo-J el que presenta relativamente mayor gravedad API (18.6). En la Figura 29 se presenta la gráfica de la gravedad API de los aceites crudos con respecto a la profundidad media del intervalo productor, en donde se observa que esta última, no influye en la densidad específica de los aceites analizados en este estudio ya que no se distingue algún comportamiento, siendo aleatorio y no exhiben alguna tendencia lineal.

Tabla 2 Clasificación de los tipos de aceite crudo de acuerdo con su gravedad API y densidad específica (ANP, 2000)

Aceite crudo	°API	Densidad específica
Ligero	>31.1°	<870 kg/m <sup>3</sup>
Medio	22.3°-31.1°	870-920 kg/m <sup>3</sup>
Pesado	<23.3°	920-1000 kg/m <sup>3</sup>
Extrapesado	<10°	>1000kg/m <sup>3</sup>

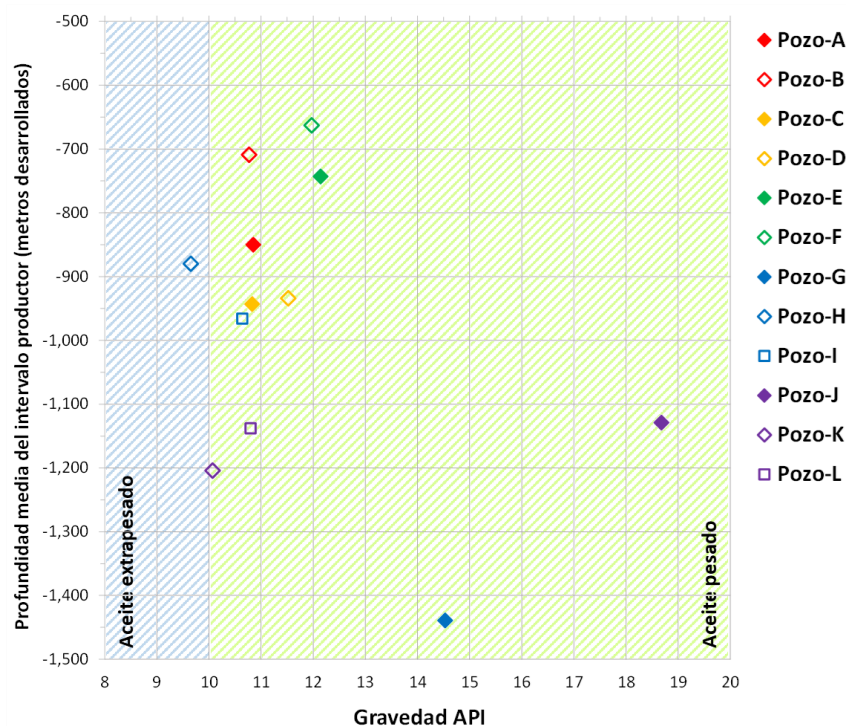


Figura 29. Gravedad API versus Profundidad media (en metros desarrollados) del intervalo productor, en donde los aceites crudos se clasifican como aceites pesados y extrapesados.

Los aceites crudos en estudio presentan valores de viscosidad muy amplia ya que varían entre 141.6 y 2,625,744 centipoises. En la Figura 30 se observa claramente como el aceite del Pozo-J tiene la menor viscosidad y esto concuerda con su alta gravedad API (18.6); las muestras de los Pozos A, B y C exhiben la mayor viscosidad del grupo de aceites crudos, además se observa que la profundidad no influye en el grado de viscosidad de las muestras de aceite crudo en estudio.

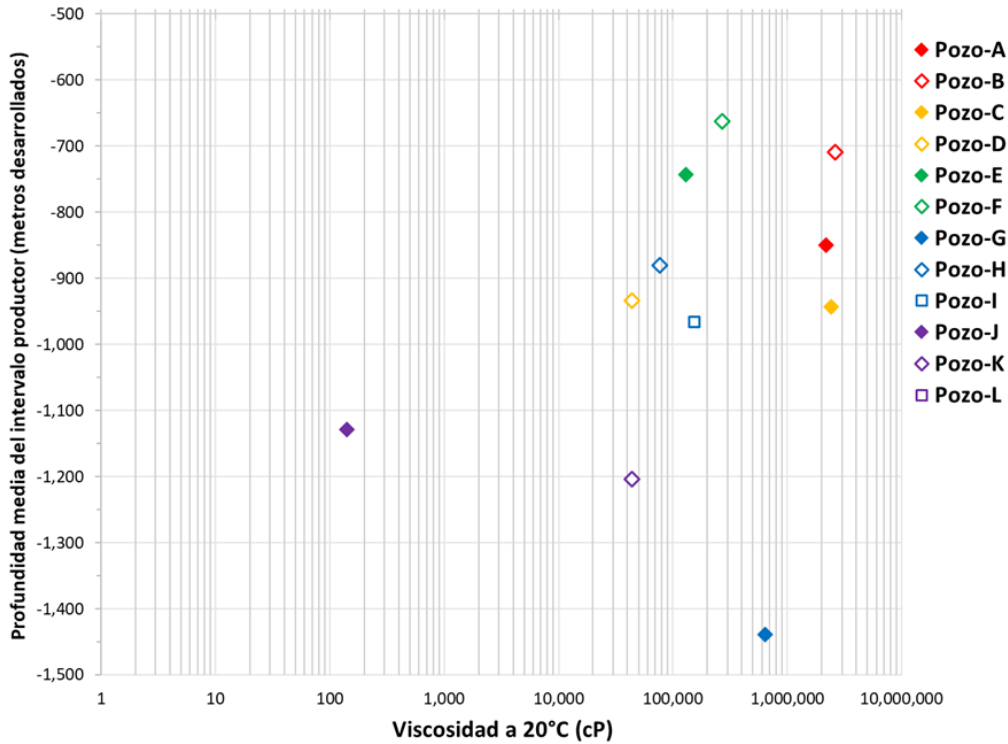


Figura 30. Viscosidad a 20°C versus Profundidad media MD (metros desarrollados), del intervalo productor.

Además, se utilizó la clasificación del tipo de hidrocarburos basada en la viscosidad y su relación con la densidad específica de los aceites crudos (Figura 31), y se corroboró que la clasificación de los aceites crudos en estudio coincide con lo observado en la anterior.

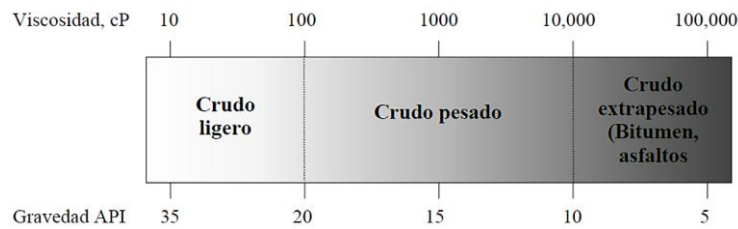


Figura 31. Clasificación de aceites crudos con base a la viscosidad y a la gravedad API (Álvarez-Caballero, 2014).

Las muestras de aceite en estudio se agrupan dentro de la clasificación de aceites extrapesados donde las viscosidades son mayores a los 10,000 cP y la gravedad API <10 (Figura 32); la única excepción en el grupo de las muestras en estudio es la perteneciente al

Pozo-J, que muestra una diferencia notable tanto en el valor de su gravedad API (18.68), como de su viscosidad (141.60 cP), lo que la hace correspondiente a la clasificación de aceites crudos pesados.

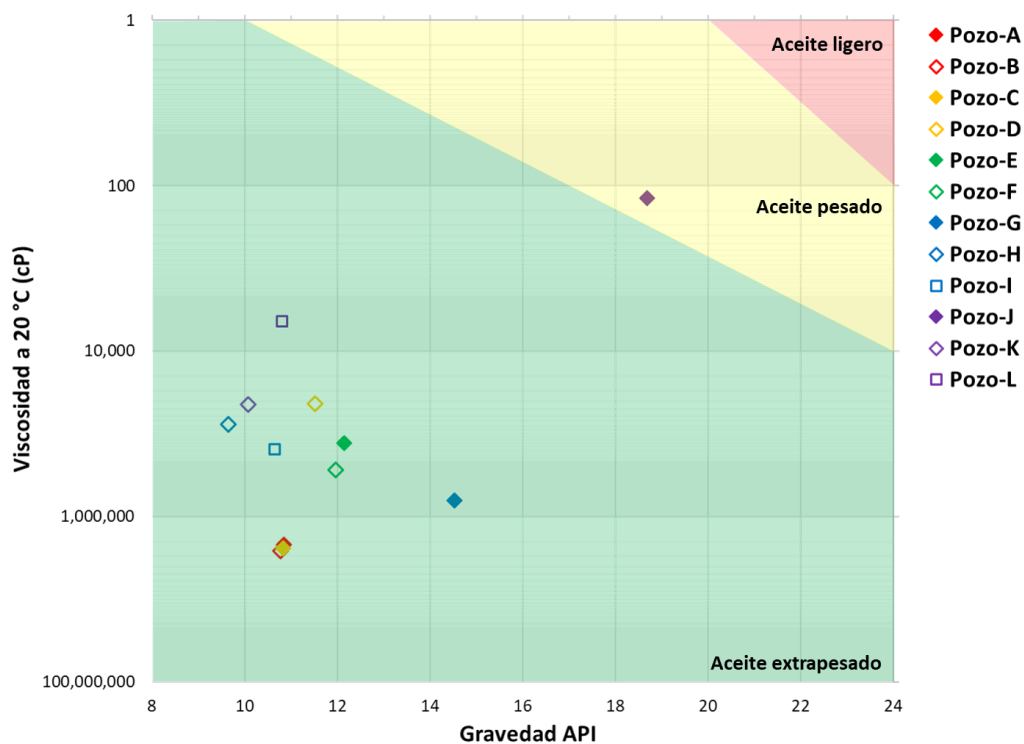


Figura 32. Gravedad API versus Viscosidad a 20°C

El contenido de azufre y la gravedad API de las muestras de aceite crudo analizadas en este estudio son utilizados para clasificar aceites crudos y definir el tipo de aporte de materia orgánica y las condiciones del ambiente de depósito de la roca generadora de los aceites crudos en estudio (Gransch y Posthuma, 1973; Moldowan *et al.*, 1985). Las rocas generadoras carbonatadas depositadas en ambientes marinos generalmente presentan alto contenido de azufre (>1%), asociadas comúnmente a kerógeno Tipo II; mientras que las rocas depositadas en ambientes marinos siliciclásticos usualmente exhiben bajo contenido de azufre (Gransch *et al.*, 1974).

El contenido de azufre de las muestras de aceite estudiadas es alto ya que presentan porcentajes entre 2.9 y 4.1% (Figura 33), lo que propone que la roca generadora de estos

aceites se asocia a un ambiente marino carbonatado y el tipo de materia orgánica sea kerógeno Tipo II, asociado a sedimentos marinos, en donde existe materia orgánica autóctona, mezcla de fitoplancton, zooplancton y microorganismos (bacterias), depositados bajo condiciones reductoras (Tyson, 2012).

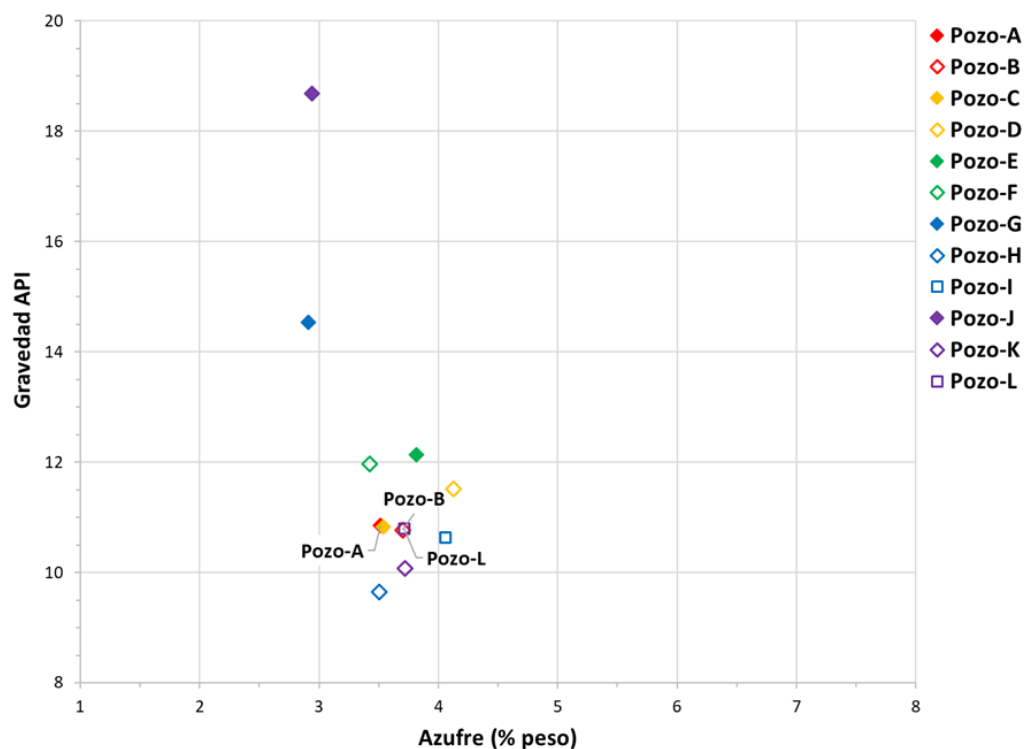


Figura 33. Contenido de azufre versus gravedad API, utilizados para la definición del ambiente de depósito.

Las concentraciones y la relación de vanadio/níquel se utilizan para clasificar genéticamente y correlacionar aceites crudos a pesar de presentar diferentes niveles de madurez térmica y/o biodegradación. Estos metales se encuentran en el petróleo principalmente como compuestos de las porfirinas. Los aceites derivados de rocas depositadas en ambientes marinos (carbonatados o siliciclásticos), presentan bajos contenidos de parafinas, contenido moderado de azufre, trazas de concentraciones de vanadio y níquel, así como una relación vanadio/níquel menor o igual a la unidad. La predominancia del vanadio respecto al níquel en los aceites crudos se debe a la relativa estabilidad de las porfirinas de

vanadio en condiciones anóxicas, asociadas con la reducción de sulfatos durante la diagénesis de las rocas generadoras marinas (Barwise, 1990 y Peters *et al.* 2005).

En la Figura 34 se presenta el contenido de vanadio y níquel de las muestras de aceite crudo en donde se observa que las muestras presentan una tendencia donde incrementan los valores entre estos elementos químicos. El Pozo-J exhibe un menor contenido tanto de níquel como de vanadio; mientras que el Pozo-I presenta la mayor abundancia de níquel y uno de los valores más altos del contenido de vanadio.

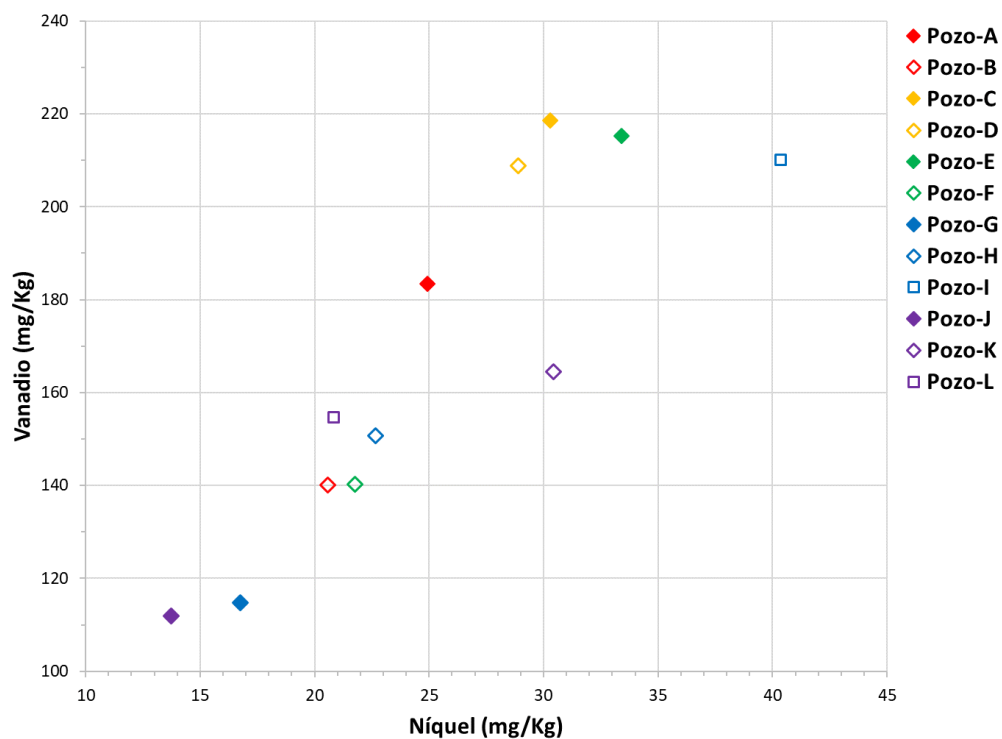


Figura 34. Gráfica de contenido de níquel versus contenido de vanadio de los aceites crudos analizados en este estudio para definir la correlación genética.

De acuerdo con Barwise (1990) y Peters *et al.* (2005), las muestras de aceite crudo presentan altas concentraciones de vanadio y níquel cuando se tratan de aceites crudos asociados a rocas generadoras depositadas en un ambiente marino carbonatado. Además, como se observa en la Figura 33, el moderado contenido de azufre que exhiben las muestras de aceite corrobora el tipo de roca generadora.



La relación de vanadio/níquel ( $V/V+Ni$ ) se utiliza para clasificar genéticamente los aceites crudos, incluso cuando presentan diferentes grados de madurez térmica y biodegradación (Peters *et al.* 2005). La predominancia del contenido de vanadio respecto al níquel en los aceites analizados se asocia a la estabilidad relativamente mayor de las vanadio-porfirinas en condiciones de bajo potencial reductor (ambientes anóxicos), asociadas a la reducción de sulfatos durante la diagénesis de rocas marinas (Lewan, 1984). Este comportamiento se observa en la Figura 35 donde se presentan la relación de vanadio y níquel de las muestras de aceite crudo en donde se observan que se localizan en el rango de 0.8 a 0.9, lo que indica que se trata de aceites que provienen de rocas generadoras de ambientes marinos carbonatados.

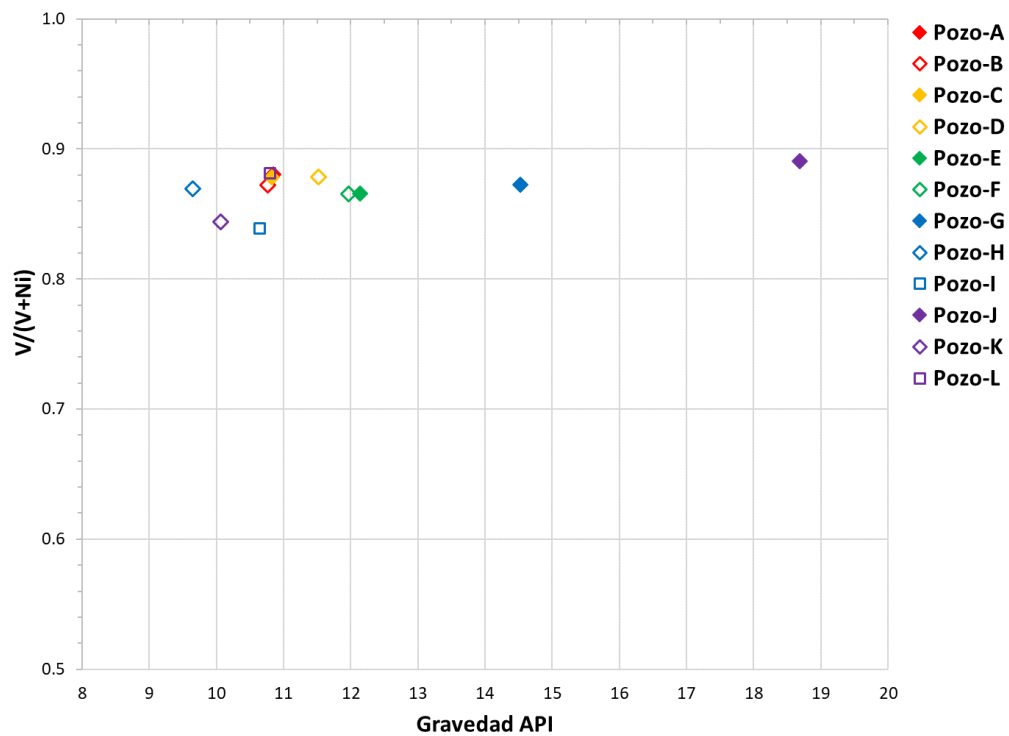


Figura 35. Gravedad API vs. Relación de vanadio/(vanadio+níquel), empleados para la definición de ambiente de depósito.

La composición química general de los aceites crudos se localiza en la Tabla 1, en donde se presentan los porcentajes de la fracción saturada se ubican entre 21.8 y 32.4%, en la fracción de aromáticos se presentan en un rango que va de 31.7 y 36.4% y en la fracción de resinas y asfaltenos se observan valores que están entre 35.7 y 44.4%. En la Figura 36 se muestra el diagrama ternario de la composición química general de los aceites crudos seleccionados para este estudio, donde se aprecia que la clasificación de estos corresponde a aceites crudos aromáticos, pesados y alterados.

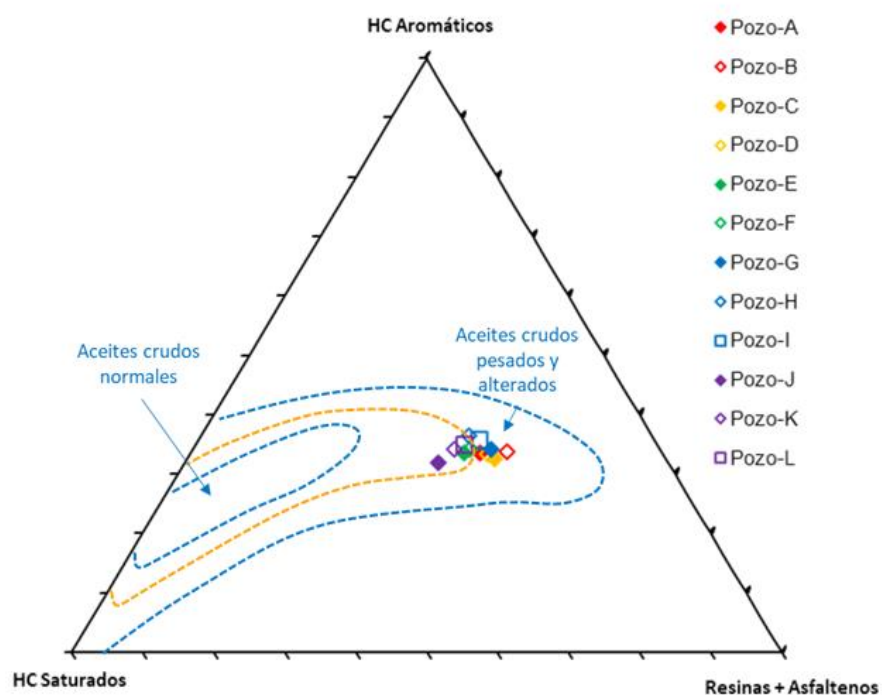


Figura 36. Diagrama ternario de composición química general de los aceites crudos en estudio, las líneas punteadas representan las isofrecuencias 1 (azul interno) ,3 (amarillo) y 5 (azul externo) definidas por el autor (Modificado de Tissot y Welte, 1984).

En la definición de facies orgánica y ambiente de depósito de la roca generadora es importante determinar las huellas moleculares cromatográficas de los aceites crudos donde los parámetros típicos incluyen el Índice de Preferencia de Carbono (IPC), y las relaciones de pristano/fitano (Pr/Fi). Las relaciones de biomarcadores son distribuciones relativas de

los esteranos C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> y varias relaciones de terpanos; las relaciones de hidrocarburos aromáticos son las relaciones de esteroides monoaromáticos (Peters, *et al.*, 2005).

Los resultados del análisis de cromatografía de gases en muestras de aceite total se exhiben en la Tabla 3, en esta tabla se observa que las concentraciones de los n-alcenos e isoprenoides carecen de información, esto se debe a que los aceites fueron biodegradados, ocasionando la pérdida de los compuestos, donde se observa que la concentración de los compuestos y relaciones es nula (0.00), por lo que la interpretación del ambiente de depósito basada en estos datos incompletos puede ser inexacta.

Tabla 3. Cuantificación de *n*-alcenos e isoprenoides de las muestras de aceite analizadas en este estudio.

Núm.	Nombre	nC9	nC10	nC11	nC12	nC13	nC14	nC15	nC16	nC17	Pr	nC18	Fi	nC19	nC20	nC21
1	Pozo-A	0.00	0.00	0.00	26.56	0.00	21.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	Pozo-B	0.00	0.00	0.00	8.70	0.00	8.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	Pozo-C	0.00	47.97	37.32	81.74	48.35	81.21	80.01	60.02	71.74	13.78	42.16	56.94	46.55	44.04	46.20
4	Pozo-D	112.33	90.62	106.22	125.37	134.19	164.08	205.03	171.91	194.88	89.72	166.69	218.19	127.30	128.26	115.33
5	Pozo-E	0.00	71.79	41.64	127.98	43.66	114.67	79.70	87.50	76.96	12.18	96.11	51.51	53.57	71.44	57.70
6	Pozo-F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	36.48	0.00	0.00	0.00
7	Pozo-G	18.04	22.60	22.89	43.04	40.21	48.93	65.13	33.94	64.82	14.43	48.40	58.80	30.85	40.27	29.19
8	Pozo-H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	27.11	0.00	0.00	0.00	0.00	117.39	0.00	0.00	0.00
9	Pozo-I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.83	0.00	0.00	0.00
10	Pozo-J	1825.50	992.64	704.66	570.39	509.60	490.22	496.04	414.76	434.01	584.04	345.78	993.62	311.11	335.16	273.04
11	Pozo-K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	325.78	0.00	713.16	0.00	0.00	0.00
12	Pozo-L	184.77	148.73	188.77	214.24	238.80	271.31	324.26	267.31	299.96	499.83	242.91	1019.28	212.87	241.96	222.30

nC9-nC35 = *n* alcano 9 a *n* alcano 35

Pr = Pristano

Fi = Fitano

Pr/Fi = Relación de Pristano/Fitano

Pr/nC17 = Relación de Pristano

Fi/nC18 = Relación de Fitano

Tabla 3 (continuación) Cuantificación de *n*-alcanos e isoprenoides de las muestras de aceite analizadas en este estudio.

Núm.	Nombre	nC22	nC23	nC24	nC25	nC26	nC27	nC28	nC29	nC30	nC31	nC32	nC33	nC34	nC35	Pr/Fi	Pr/nC17	Fi/nC18
1	Pozo-A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	Pozo-B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	Pozo-C	39.01	47.18	55.10	45.65	28.93	21.65	14.94	12.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.19	1.35
4	Pozo-D	93.45	74.65	85.06	77.79	79.56	38.42	24.79	22.61	21.00	16.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.46	1.31
5	Pozo-E	45.49	51.41	58.05	46.66	31.76	26.83	15.42	17.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.16	0.54
6	Pozo-F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	Pozo-G	20.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.22	1.21
8	Pozo-H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	Pozo-I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	Pozo-J	246.89	189.15	187.31	205.34	189.67	100.45	73.70	46.92	31.98	21.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	1.35	2.87
11	Pozo-K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.00	0.00
12	Pozo-L	199.27	157.58	163.44	149.71	180.81	119.83	92.00	51.01	37.46	17.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	1.67	4.20

nC9-nC35 = *n* alcano 9 a *n* alcano 35

Pr = Pristano

Fi = Fitano

Pr/Fi = Relación de Pristano/Fitano

Pr/nC17 = Relación de Pristano

Fi/nC18 = Relación de Fitano

De acuerdo con los resultados de cromatografía de gases se aprecia que el aceite del Pozo-J se comporta muy diferente al grupo de aceites en estudio, tal como lo hemos observado en los resultados de gravedad API, viscosidad, azufre, entre otros. Esto se debe a que la composición de este aceite presenta abundancias relativamente mayores en la concentración de *n*-alcanos (nC<sub>9</sub>-nC<sub>26</sub>), debido a que se le han inyectado aceites ligeros para como prueba para la recuperación de los aceites pesados del yacimiento, a diferencia del resto del grupo de aceites; como por ejemplo las muestras de aceite de los pozos A, B, F, H, I, K no exhiben concentraciones de los *n*-alcanos (Figura 37).

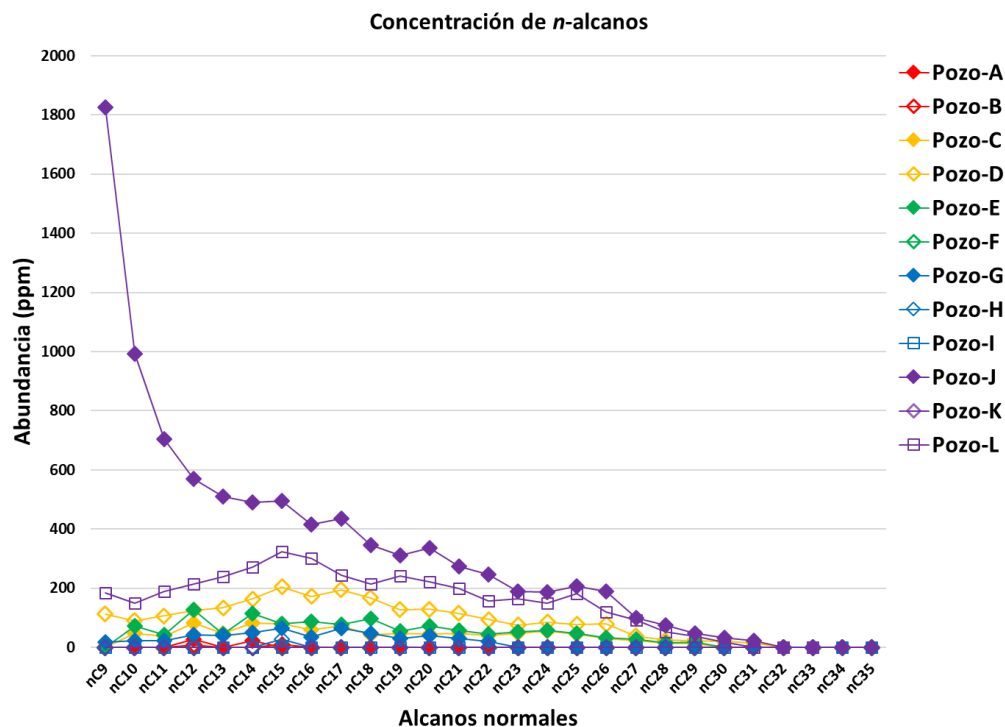


Figura 37. Concentración de *n*-alcanos de las muestras de aceite crudo en estudio, las concentraciones de los *n* alcanos muestran que los aceites perdieron los primeros *n*-alcanos convirtiendolos en aceites pesados, el aceite del Pozo-J presenta una tendencia que se asocia a aceites ligeros.

La relación de los isoprenoides acíclicos pristano/fitano (Pr/Fi), es un parámetro geoquímico comúnmente utilizado como indicador de condiciones de óxido reducción de los ambientes de depósito (Powell y McKirdy *et al.*, 1973; Didyk *et al.*, 1978; Tissot y Welte, 1984; Large y Gize, 1996). La materia orgánica que proveniente de plantas terrestres tiene valores Pr/Fi > 3.0 (condiciones óxicas). Para ambiente de depósito anóxicos (marinos), el valor de Pr/Fi es generalmente < 0.6 y, para ambientes subóxicos el valor es entre 1.0 y 3.0 (Powell, 1988; Amane y Hideki, 1997). La biodegradación de los aceites crudos dio lugar a que algunos de los parámetros químicos no fueran cuantificados y por lo tanto la relación de isoprenoides Pr/Fi de las muestras en estudio sólo se logró determinar en las muestras de aceites de los pozos C, D, E, G, J, K y L.

En la Figura 38 se muestra el porcentaje de azufre contra las relaciones de isoprenoides acíclicos pristano/fitano de las muestras de aceites crudos estudiados; en este gráfico

podemos observar que en las muestras donde se logró cuantificar los isoprenoides reflejan condiciones redox en el ambiente de depósito, y que además es correspondiente a un ambiente marino con condiciones anóxicas. Las muestras de aceites de los pozos C, D, E, G, J, K y L presentan valores bajos en la relación de isoprenoides ( $Pr/Fi$ ) pues aún contienen estos compuestos; sin embargo, en los pozos A, B, F, H e I, estos isoprenoides ya no están presentes debido a que han sido modificados químicamente por efecto de biodegradación. El valor más alto observado en la relación  $Pr/Fi$  es de 0.59 en el Pozo-J, sin embargo, esta relación no es la original para el grupo de muestras, debido al efecto de biodegradación presente en ellas.

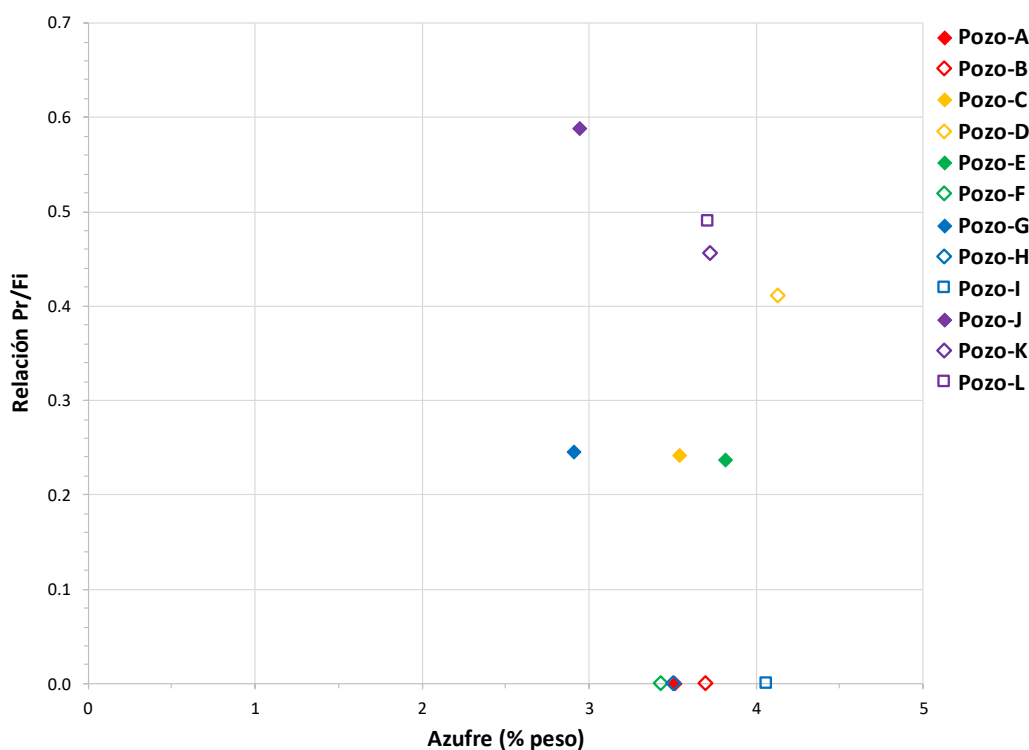


Figura 38. Porcentaje de azufre vs. Relación de isoprenoides acíclicos pristano/fitano ( $Pr/Fi$ ), utilizados para definir las condiciones anóxicas del ambiente de depósito, en los pozos A, B, F, H e I los isoprenoides ya no están presentes por efecto de biodegradación.

Por otra parte, la relación  $Pr/nC_{17}$  contra  $Fi/nC_{18}$  según Hunt (1996), menciona que los valores inferiores a uno son particulares para la materia orgánica de tipo marino que se encuentra en condiciones de reducción y se atribuye a un estado de madurez térmica

desarrollado. En la Figura 39 se exhibe la gráfica de tipos de materia orgánica basadas en las relaciones de isoprenoides acíclicos y *n*-alcanos; las muestras de aceite crudo de los pozos C, D, E, G, J y L muestran afinidad con la materia orgánica marina correspondiente a Kerógeno Tipo II; sin embargo, como se mencionó, al utilizar esta información la interpretación no es confiable debido a que las muestras de aceite de los pozos A, B, F, H, I y K, carecen de resultados analíticos.

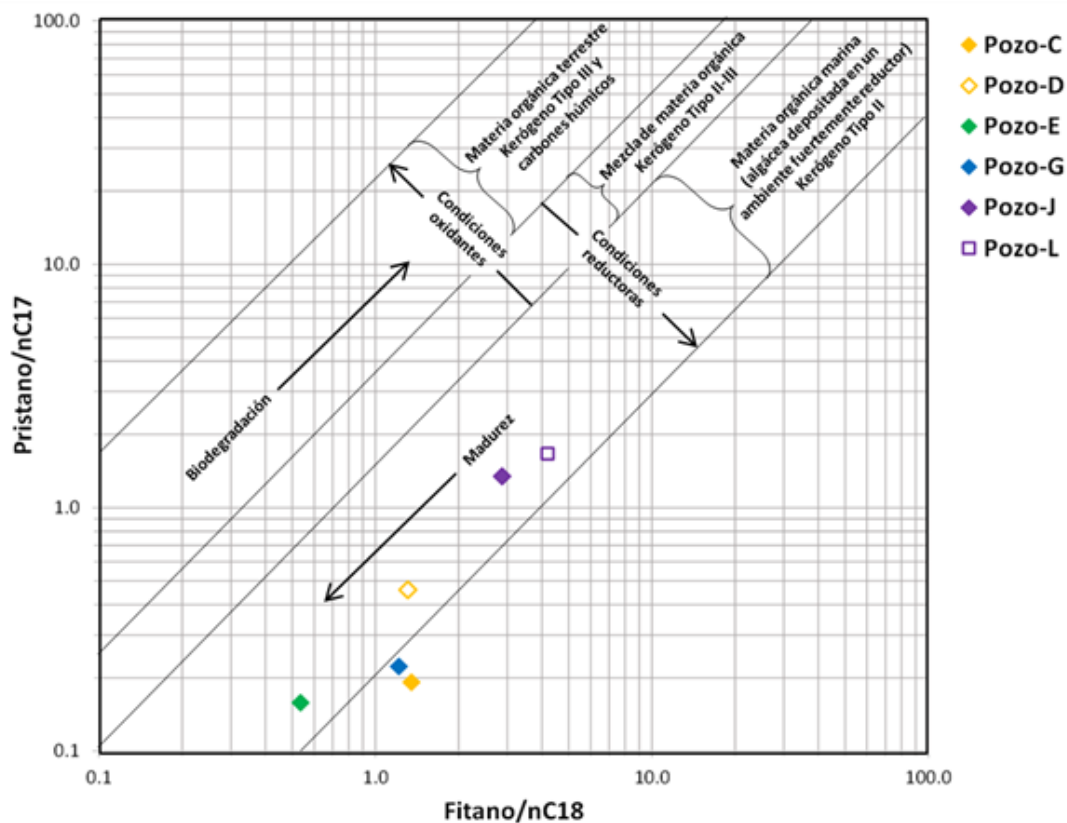


Figura 39. Relación Pr/nC17 vs. Fi/nC18 de las muestras de aceites crudos de los pozos C, D, E, G, J y L (modificada de Hunt, 1996).

Otra manera de determinar el tipo de ambiente de depósito y el aporte de materia orgánica de la roca generadora es realizando la interpretación de los resultados de biomarcadores (compuestos alifáticos), que son resultado del análisis de cromatografía de gases acoplado

a espectrometría de masas (CG-EM), de la fracción de hidrocarburos saturados de las muestras de aceite crudo. En la Tabla 4 se presentan los resultados de gravedad API, la relación de isoprenoides pristano/fitano y relaciones de biomarcadores de las muestras de aceite crudo analizadas en este estudio.



Tabla 4 Resultados de gravedad API, la relación de isoprenoides pristano/fitano y relaciones de biomarcadores de las muestras de aceite crudo analizadas.

Núm.	Nombre	° API	Pr/Fi	Índice de gamacerano	Índice de diasteranos	C22/C21TT	C24/C23TT	C31R Homohopano/C30 Hopano	C26/C25TT	C29/C30 Hopano	C35/C34 Hopano SR	%C27 Esterano	%C28 Esterano	%C29 Esterano	%C31 Hopano	%C32 Hopano	%C33 Hopano	%C34 Hopano	%C35 Hopano	C29 abb/(c29 abb+aaa)	C29 20S/(20S+20R)	Ts / (Ts + Tm)	C29 Ts/(C29Ts + C29 Hopano)	%Dia/(Dia+Regular) C27 Esteranos	BNH/(BNH + C30 Hopano)
1	Pozo-A	10.85	0.00	0.06	0.46	0.77	0.36	0.39	0.72	1.39	0.63	33.81	21.50	45.21	45.38	22.74	14.33	10.76	6.79	59.89	59.86	88.73	6.52	28.97	0.13
2	Pozo-B	10.77	0.00	0.09	0.53	0.79	0.36	0.37	0.60	1.41	0.73	33.52	28.80	40.30	51.23	22.62	13.15	7.53	5.47	60.25	64.96	87.91	6.05	28.07	0.14
3	Pozo-C	10.83	0.24	0.06	0.41	0.80	0.37	0.39	0.70	1.43	0.72	34.30	20.77	44.62	47.90	20.69	15.33	9.35	6.73	54.25	47.50	88.65	5.70	31.15	0.15
4	Pozo-D	11.52	0.41	0.07	0.33	0.82	0.37	0.40	0.78	1.41	0.76	33.85	21.71	46.51	46.52	22.44	14.23	9.55	7.25	51.39	41.68	88.80	5.58	29.05	0.16
5	Pozo-E	12.14	0.24	0.10	0.41	0.82	0.39	0.33	0.68	1.48	0.00	34.18	23.83	43.20	53.76	27.28	13.96	5.00	0.00	53.10	47.76	85.93	6.53	30.97	0.16
6	Pozo-F	11.97	0.00	0.09	0.41	0.85	0.38	0.38	0.74	1.41	0.66	34.54	23.56	43.37	48.46	22.75	15.02	8.30	5.48	54.95	48.10	87.88	6.75	28.99	0.15
7	Pozo-G	14.53	0.25	0.07	0.36	0.79	0.36	0.39	0.68	1.40	0.54	34.14	21.44	44.08	50.12	22.53	14.38	8.43	4.54	53.74	46.23	87.22	6.19	28.67	0.15
8	Pozo-H	9.65	0.00	0.12	0.39	0.73	0.39	0.37	0.75	1.45	0.61	35.40	24.82	41.09	50.87	23.22	12.78	8.14	5.00	51.61	45.53	86.73	5.57	29.21	0.14
9	Pozo-I	10.64	0.00	0.12	0.38	0.80	0.36	0.36	0.79	1.44	0.43	33.35	24.62	43.47	49.67	23.56	14.38	8.65	3.74	53.68	43.35	86.45	4.80	29.15	0.14
10	Pozo-J	18.68	0.59	0.11	0.35	0.76	0.38	0.38	0.81	1.36	0.64	34.73	20.92	46.60	46.51	21.71	15.74	9.78	6.26	51.19	41.30	86.80	6.03	29.89	0.15
11	Pozo-K	10.07	0.46	0.08	0.38	0.77	0.39	0.40	0.91	1.39	0.68	33.49	22.04	43.34	48.40	23.45	13.27	8.86	6.03	54.34	46.76	87.30	6.27	29.87	0.15
12	Pozo-L	10.80	0.49	0.08	0.38	0.77	0.37	0.38	0.73	1.38	0.57	34.53	21.81	43.69	48.85	22.66	13.50	9.54	5.45	54.29	46.32	88.57	6.51	29.05	0.15

Índice de gamacerano=  $10(\text{gamacerano})/(\text{gamacerano} + \text{C31 Hopano R})$

Índice de diasteranos=  $\text{C27}\beta\alpha \text{ diasteranos (20S+20R)}/\text{C29}\alpha\alpha\alpha \text{ esteranos (20S+20R)}$

$\text{C22}/\text{C21TT} = \text{C22Terpano tricíclico} / \text{C21 Terpano tricíclico}$

$\text{C24}/\text{C23TT} = \text{C24Terpano tricíclico} / \text{C23 Terpano tricíclico}$

$\text{C31R Homohopano}/\text{C30 Hopano} = \text{C31R Homohopano } 22\text{R} / \text{C30 Hopano}$

$\text{C26}/\text{C25TT} = \text{C26Terpano tricíclico} / \text{C25 Terpano tricíclico}$

$\text{C29}/\text{C30 Hopano} = \text{C29 Hopano}/\text{C30 Hopano}$

$\text{C35}/\text{C34 Hopano SR} = \text{C35 Hopano (22S+22R)}/\text{C34 Hopano (22S+22R)}$

$\% \text{C27 Esterano} = [\text{C27 Esterano } \alpha\beta\beta(\text{S+R})/\text{C27 Esterano } \alpha\beta\beta(\text{S+R}) + \text{C28Esterano } \alpha\beta\beta (\text{S+R}) + \text{C29 Esterano } \alpha\beta\beta (\text{S+R})] \times 100$

$\% \text{C28 Esterano} = [\text{C28 Esterano } \alpha\beta\beta(\text{S+R})/\text{C27 Esterano } \alpha\beta\beta(\text{S+R}) + \text{C28Esterano } \alpha\beta\beta (\text{S+R}) + \text{C29 Esterano } \alpha\beta\beta (\text{S+R})] \times 100$

$\% \text{C29 Esterano} = [\text{C29 Esterano } \alpha\beta\beta(\text{S+R})/\text{C27 Esterano } \alpha\beta\beta(\text{S+R}) + \text{C28Esterano } \alpha\beta\beta (\text{S+R}) + \text{C29 Esterano } \alpha\beta\beta (\text{S+R})] \times 100$

$\% \text{C31 Hopano} = [\text{C31 S+R Hopano}/(\text{C31 S+R Hopano, C32 S+R Hopano, C33 S+R Hopano, C34 S+R Hopano, C35 S+R Hopano})] \times 100$

$\% \text{C32 Hopano} = [\text{C32 S+R Hopano}/(\text{C31 S+R Hopano, C32 S+R Hopano, C33 S+R Hopano, C34 S+R Hopano, C35 S+R Hopano})] \times 100$

$\% \text{C33 Hopano} = [\text{C33 S+R Hopano}/(\text{C31 S+R Hopano, C32 S+R Hopano, C33 S+R Hopano, C34 S+R Hopano, C35 S+R Hopano})] \times 100$

$\% \text{C34 Hopano} = [\text{C34 S+R Hopano}/(\text{C31 S+R Hopano, C32 S+R Hopano, C33 S+R Hopano, C34 S+R Hopano, C35 S+R Hopano})] \times 100$

$\% \text{C35 Hopano} = [\text{C35 S+R Hopano}/(\text{C31 S+R Hopano, C32 S+R Hopano, C33 S+R Hopano, C34 S+R Hopano, C35 S+R Hopano})] \times 100$

$\text{C29 abb}/(\text{c29 abb+aaa}) = [\text{C29 } \alpha\beta\beta \text{ Esterano (20R+20S)}/(\text{C29 } \alpha\beta\beta \text{ Esterano (20R+20S) + C29 } \alpha\alpha\alpha \text{ Esterano (20S+20R)})] \times 100$

$\text{C29 20S}/(\text{20S+20R}) = [\text{C29 } \alpha\alpha\alpha \text{ Esterano } 20\text{R}/(\text{C29 } \alpha\alpha\alpha \text{ Esterano (20R+20S)})] \times 100$

$\text{Ts} / (\text{Ts} + \text{Tm}) = 18\alpha\text{-}22,29,30 \text{ Trisnorhopano}/(18\alpha\text{-}22,29,30 \text{ Trisnorhopano} + 17\alpha\text{-}22,29,30 \text{ Trisnorhopano})$

$\text{C29 Ts}/(\text{C29Ts} + \text{C29 Hopano}) = \text{C29 Ts Hopano}/(\text{C29Ts Hopano} + \text{C29 Hopano})$

$\% \text{Dia}/(\text{Dia+Regular}) \text{ C27 Esteranos} = [\text{C27 } \beta\alpha\text{- Diasterano (S+R)}/(\text{C27 } \beta\alpha\text{- Diasterano (S+R) + C27 } \alpha\beta\beta\text{- Esterano (S+R)})] \times 100$

$\text{BNH}/(\text{BNH} + \text{C30 Hopano}) = \text{C28 } 28,30\text{-Bisnorhopano}/(\text{C28 } 28,30\text{-Bisnorhopano} + \text{C30 Hopano})$

El índice de gamacerano se utiliza para definir estratificación de la columna de agua comúnmente asociada a hipersalinidad durante el depósito de las rocas generadoras (Peters *et al.*,2005). El gamacerano es abundante en aceites con origen en rocas carbonatadas-evaporíticas, donde la alta salinidad se asocia a la estratificación por densidad y a la disminución del contenido de oxígeno en la base de la columna de agua generando condiciones anóxicas (Rohrback, 1983; Moldowan *et al.*,1985 y 1991, Peters *et al.*,2005 y 2007). El aumento de la salinidad del agua en el ambiente de depósito de la roca generadora conlleva a un valor alto de índice de gamacerano y como resultado, también se observan valores bajos de la relación Pr/Fi.

En la Figura 40 se distinguen altos valores en el índice de gamacerano ( $>2$ ), y bajos valores en la relación pristano/fitano ( $<0.6.$ ), las muestras que aun presentan isoprenoides corresponden a los pozos C, D, E, G, J, K y L; las muestras que no contienen estos isoprenoides son las de los pozos A, B, F, H e I, y esto es debido a efectos de biodegradación, por lo que el utilizar esta la relación (Pr/Fi) en aceites biodegradados o alterados químicamente no es apropiado; sin embargo con los resultados que se lograron cuantificar en las muestras de los pozos que aún contienen a los isoprenoides se permite definir un ambiente de depósito marino en condiciones reductoras o anóxicas.

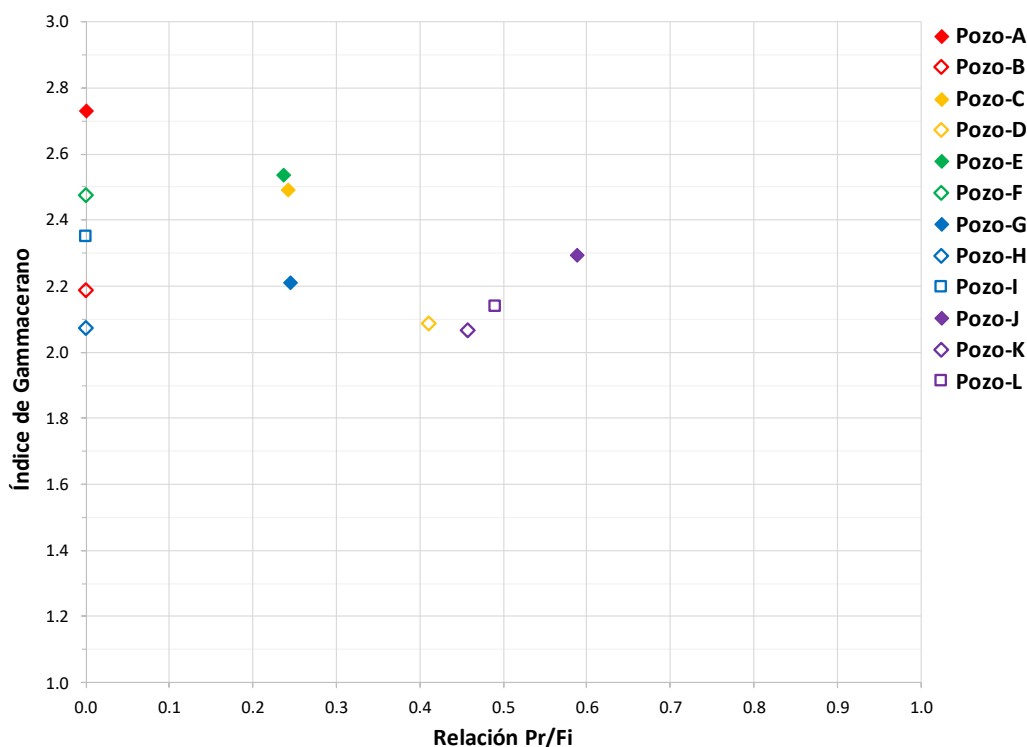


Figura 40. Relación Pristano/Fitano vs. Índice de Gammacerano empleados en la definición de condiciones anóxicas asociadas a ambientes marinos.

Las relaciones de terpanos tricíclicos C22/C21 y C24/C23 ayudan a identificar aceites crudos que provienen de rocas generadoras carbonatadas. De acuerdo con Peters *et al.*, 2005, los valores de la relación de terpanos tricíclicos C22/C21 se concentran entre 0.73 y 0.85, y los de la relación de terpanos tricíclicos C24/C23 van de 0.36 a 0.39 situándolos en el gráfico de la Figura 41 dentro del área de los aceites crudos con origen marino carbonatado.

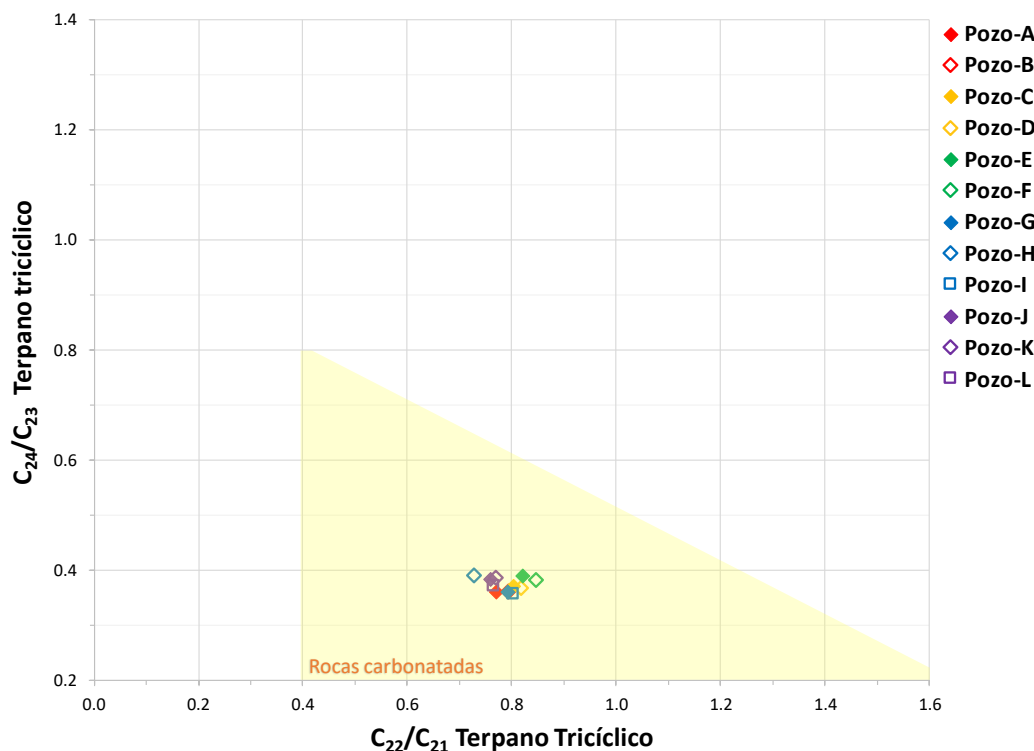


Figura 41. Relación de terpanos tricíclicos  $C_{22}/C_{21}$  vs. Relación de terpanos tricíclicos  $C_{24}/C_{23}$  (Modificada de Ortega y Mayol, 2012).

Las relaciones de terpanos tricíclicos  $C_{26}/C_{25}$  se utilizan como método auxiliar para diferenciar los aceites provenientes de rocas de ambientes marinos de los que provienen de ambientes lacustres (Peters *et al.*, 2005). Mediante la comparación de grupos de compuestos orgánicos que provienen de lípidos derivados de bacterias o algas (terpanos tricíclicos), con biomarcadores presentes diferentes especies de organismos procariontes (hopanos), se define el tipo de ambiente de depósito (Ortega y Mayol, 2012).

En la Figura 42 se muestran la relación de terpanos tricíclicos  $C_{26}/C_{25}$  contra la relación de hopanos  $C_{31R}/C_{30}$ , basada en el análisis de datos de más de 500 muestras de aceites crudos del mundo para predecir su ambiente de depósito, permitiendo diferenciar los ambientes de depósito de las rocas generadoras que proviene de rocas marinas con origen carbonatado de las de origen siliciclástico y de las de ambientes lacustres; de acuerdo con los resultados de los análisis de las muestras de aceites crudos en estudio se determinó que

corresponden a muestras de aceites generados por rocas depositadas en ambientes marinos carbonatados.

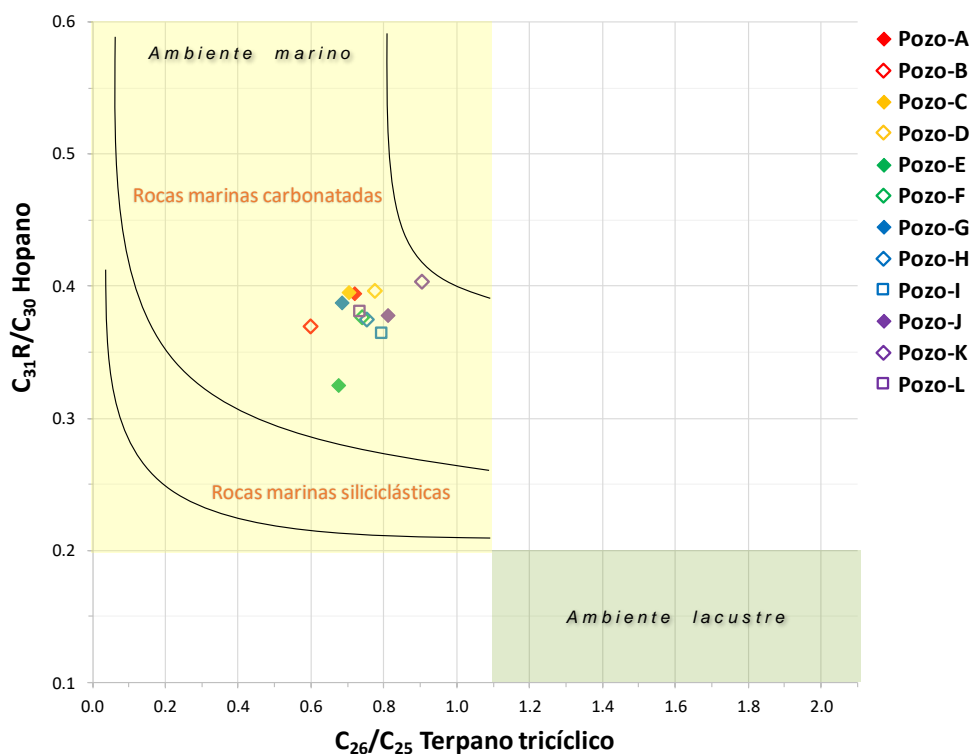


Figura 42. Relación de terpanos tricíclicos  $C_{26}/C_{25}$  vs. Relación de hopanos  $C_{31}R/C_{30}$  (modificado de Ortega y Mayol, 2012)

La distribución y abundancia de esteranos regulares se muestra en el diagrama ternario de la Figura 43. Se observa en este gráfico la abundancia relativa de esteranos regulares  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$ , siendo el menor porcentaje el  $C_{28}$  esterano en las muestras de aceite crudo. De acuerdo con Moldowan *et al.*, (1985), la distribución de esteranos regulares  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  de los aceites del yacimiento en estudio indica que las rocas generadoras de estos aceites se depositaron en un ambiente marino carbonatado.

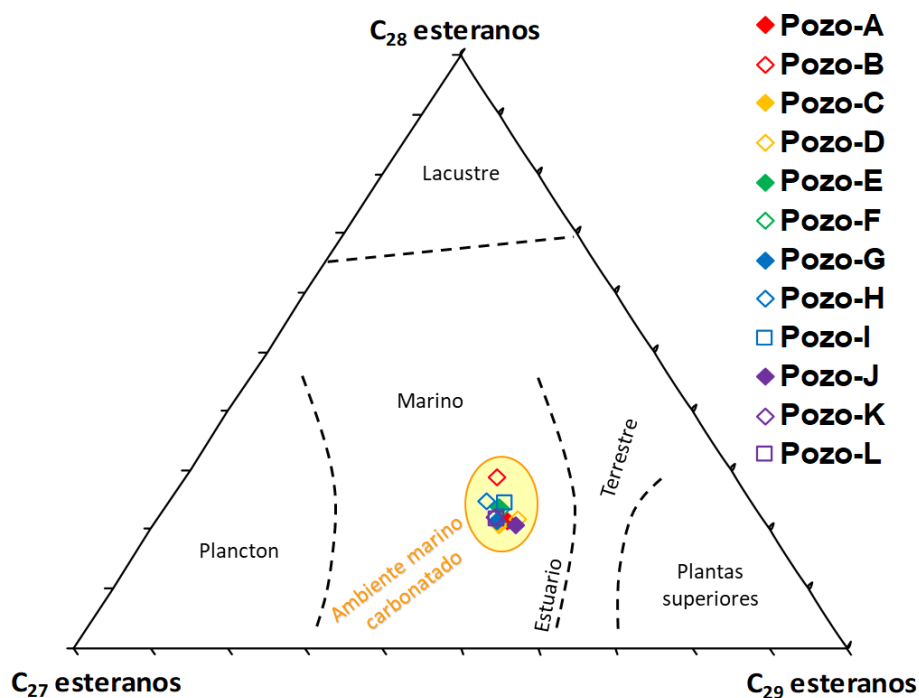


Figura 43. Diagrama ternario de esteranos regulares empleado para la definición de ambiente de depósito

De acuerdo con el análisis realizado de los parámetros geoquímicos para definir facies orgánicas y ambiente de depósito de las 12 muestras de petróleo seleccionadas para esta investigación, se determinó que los aceites crudos del yacimiento están relacionados a rocas generadoras depositadas en un ambiente marino carbonatado bajo condiciones anóxicas. Además, se observan algunas pequeñas diferencias en el grupo de aceites ocasionadas por efectos de la biodegradación en la composición y propiedades físicas de los aceites crudos y gases naturales, siendo uno de los principales procesos de alteración en yacimientos petroleros (Larter y di Primio, 2005). Estas variaciones en las características moleculares pueden deberse a la alteración de la composición original de los aceites crudos; ya que se trata de un campo petrolero con aceites pesados y extrapesados al que se le han inyectado aceite crudo ligero como técnica de recuperación secundaria, para disminuir la viscosidad del petróleo y facilitar su extracción.

### 4.2.3 Madurez térmica

La madurez térmica se describe como el alcance de las reacciones químicas impulsadas por el calor que permiten convertir la materia orgánica sedimentaria en petróleo. (Peters *et al.*, 2005).

Durante la maduración térmica, el petróleo es expulsado de las rocas generadoras ricas en materia orgánica migrando a las rocas que actúan como yacimiento. El petróleo migrado hereda la huella geoquímica de los hidrocarburos y parte de ella persiste en la roca generadora (Peters *et al.*, 2005).

La importancia de establecer el grado de madurez térmica radica en que, dependiendo de la madurez alcanzada por la roca generadora, los hidrocarburos producidos tendrán una determinada composición química y propiedades físicas que en conjunto inciden directamente sobre la viabilidad de exploración y la estrategia de producción de un campo petrolero (Tissot y Welte, 1982).

En términos generales, la materia orgánica puede describirse como inmadura, madura y sobremadura dependiendo en su relación con la ventana de generación del petróleo (Tissot y Welte, 1984). La materia orgánica inmadura es afectada por la diagénesis, incluyendo las alteraciones físicas, químicas y biológicas, pero sin un efecto pronunciado de la temperatura. La materia orgánica madura se ve afectada por la catagénesis (entre 50° y 150°C); es equivalente a la ventana generadora del petróleo. La materia orgánica sobremadura es la que se ha calentado a temperaturas tan altas que se ha reducido a un residuo pobre en hidrógeno capaz de generar solo pequeñas cantidades de gases de hidrocarburos (Tissot y Welte, 1982).

Las relaciones de esteranos  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  y  $C_{29} 20S/(20S+20R)$ , permiten reconocer el grado de madurez térmica de los aceites crudos (Mackenzie, 1984). En la Figura 44 se presentan valores de las relaciones donde se aprecia que la madurez térmica corresponde al pico de la ventana de generación de hidrocarburos, excepto las muestras de aceite de los pozos A y B que exhiben valores de sus relaciones de esteranos correspondientes a materia

orgánica sobremadura. Usualmente la relación  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  aumenta con el incremento de madurez desde valores distintos de cero a alrededor de 0.7, alcanzando su equilibrio entre 0.67 y 0.71; y la relación  $C_{29} 20S/(20S+20R)$ -esteranos aumenta con el incremento de madurez de 0 a 0.5 aproximadamente, alcanzando su equilibrio entre 0.52 y 0.55 (Seifert y Moldowan, 1986).

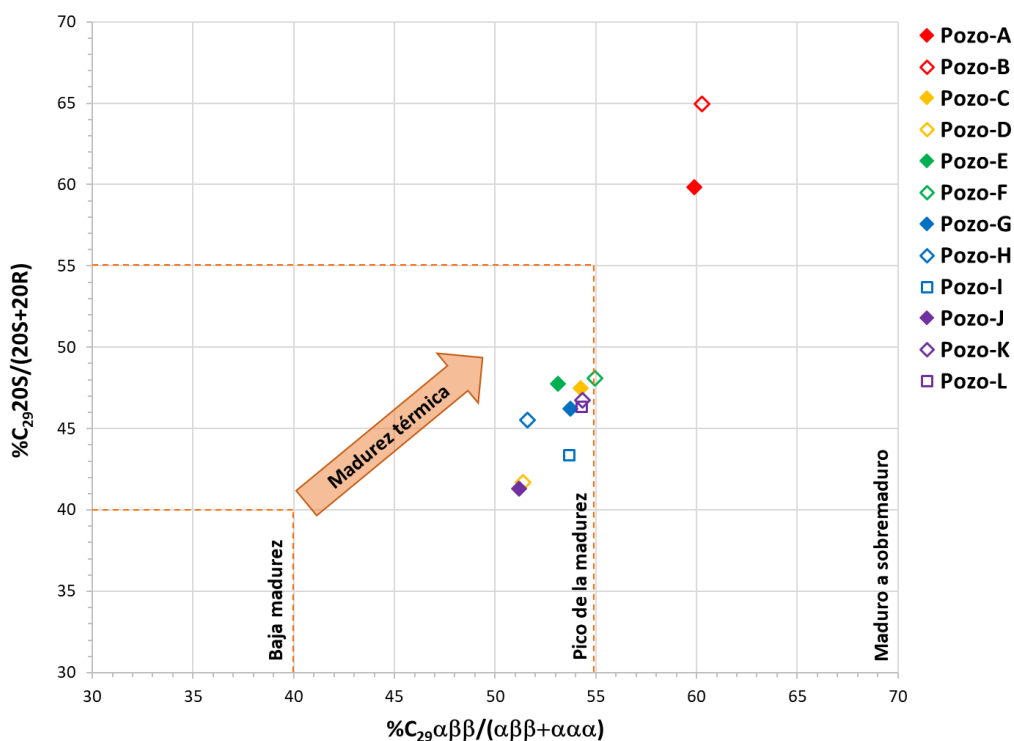


Figura 44. Gráfica de los esteranos  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  contra el porcentaje de la relación  $C_{29} 20S/(20S+20R)$  para la definición de la madurez térmica de los aceites crudos en estudio.

La relación de hopanos  $Ts/Ts+Tm$  es un parámetro que se utiliza como un indicador de madurez térmica para evaluar aceites de una roca generadora con facies orgánica consistente basado en la estabilidad relativa de hopanos  $C_{27}$  (Figura 45). Esta relación es resistente a la biodegradación incluso en los aceites altamente biodegradables los hopanos  $Ts$  y  $Tm$  difícilmente se ven afectados, dicha relación es directamente proporcional al aumento de la madurez térmica. Si ambos compuestos están biodegradados, las tasas de biodegradación son casi iguales (Peters *et al.*, 2005).



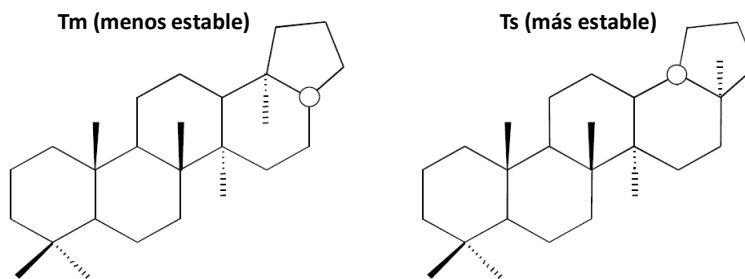


Figura 45. Estructuras de C<sub>27</sub> hopanos de 17 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm) y 18 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts)

En la Figura 46 se muestran las relaciones de parámetros de hopanos [ $Ts/(Ts+Tm)$ ] y esteranos [ $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ ] que permiten visualizar el grado de madurez térmica de las muestras de aceite crudo en estudio, en donde se puede observar que no exhiben alguna tendencia o comportamiento especial, únicamente se agrupan sugiriendo que se tratan de muestras maduras, pues presentan una relación de hopanos mayor al 30%. Además, considerando la relación de esteranos, la madurez térmica de los pozos A y B es relativamente mayor.

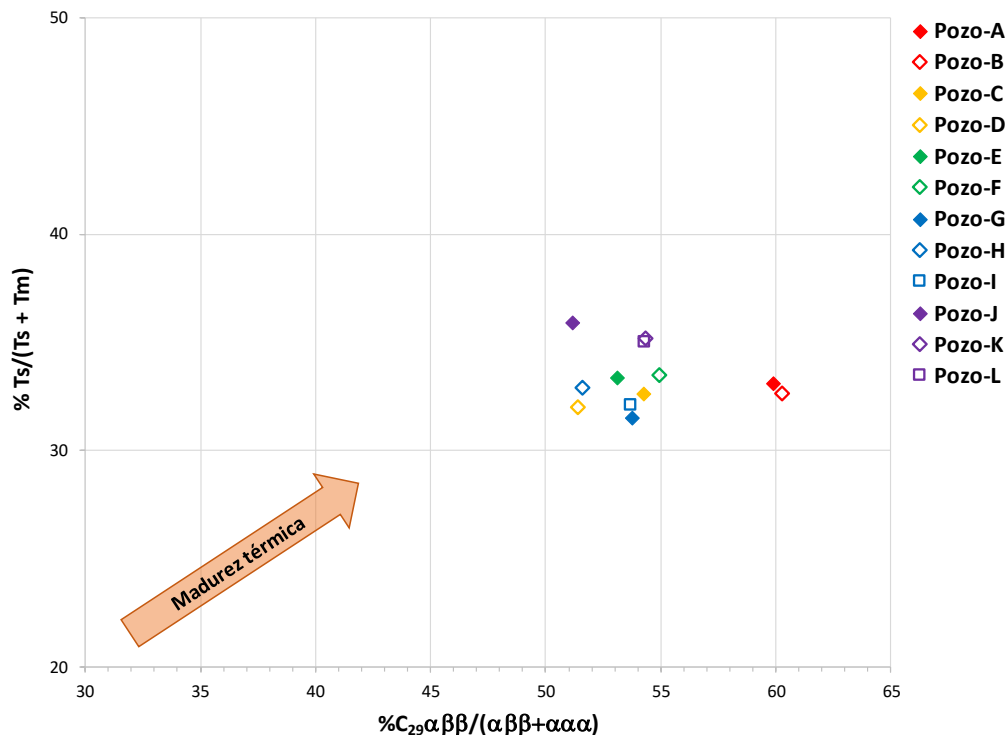


Figura 46. Relaciones de esteranos C<sub>29</sub> αββ/(αββ + ααα) contra el porcentaje de la relación de hopanos Ts/(Ts+Tm) para visualizar el efecto de la madurez térmica de los aceites crudos en estudio.

Otra forma de evaluar la madurez térmica de los aceites crudos es partiendo de la interpretación de parámetros de biomarcadores aromáticos, tales como hidrocarburos aromáticos y heterocompuestos aromáticos que contienen azufre (Radke *et al.*, 1986 y 1990). La utilización de índices de madurez térmica basados en biomarcadores aromáticos como herramienta esencial en la evaluación de la madurez térmica de aceites crudos es de gran importancia, principalmente en yacimientos petroleros en el que las rocas generadoras han sido sujetas a niveles de madurez en donde los parámetros de biomarcadores alifáticos (esteranos y hopanos) han alcanzado su equilibrio térmico (Peters *et al.*, 2005).

La aromatización de un hidrocarburo se relaciona con el incremento de la madurez térmica; es decir, la transformación térmica del anillo C de los esteroides monoaromáticos a los anillos ABC de los compuestos triaromáticos ocurre con el incremento en la madurez térmica de los hidrocarburos, mediante la pérdida del grupo metilo en el enlace A-B (Figura 47); en este proceso de transformación térmica sucede el cambio de los esteroides

monoaromáticos con 29 átomos de carbono a triaromáticos con 28 átomos de carbono, ocasionando la pérdida del metilo y un centro asimétrico en el enlace A-B (Peters y Moldowan,1993).

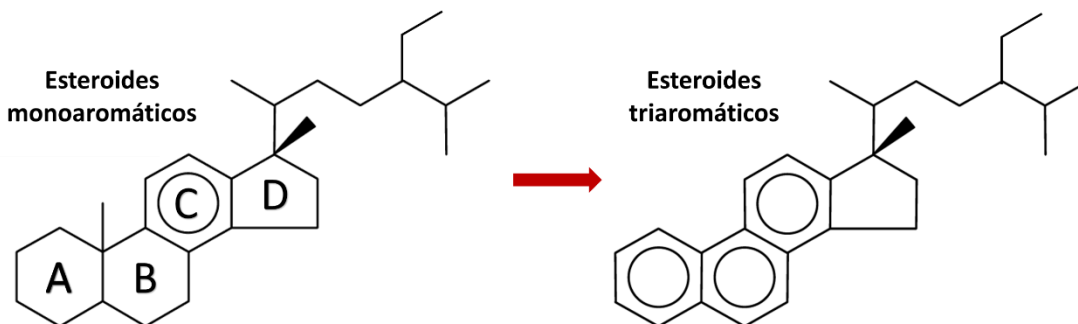


Figura 47. Proceso de transformación térmica de esteroides monoaromáticos a triaromáticos.

A continuación, se presentan los resultados de las relaciones de parámetros de hidrocarburos aromáticos en la Tabla 5.

Tabla 5 Parámetros de biomarcadores aromáticos. Las relaciones que no presentan valores se debe a que uno o más de los compuestos no están presentes en las muestras de aceite crudo.

Núm.	Nombre	MF1	MF2	MF3	MPI1	MDR	MDR1	DNR1	TNR1	TNR2	MA(I)/MA(I+II)	TA(I)/TA(I+II)	TA/TA+MA
1	Pozo-A	0.41	0.14	0.09	0.22	1.56	0.14	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.63
2	Pozo-B	1.47	0.20	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.59
3	Pozo-C	0.45	0.25	0.15	0.30	0.97	0.45	3.40	0.48	0.61	0.17	0.08	0.66
4	Pozo-D	0.71	0.68	0.50	0.51	1.51	0.85	1.30	0.33	0.56	0.16	0.16	0.61
5	Pozo-E	0.44	0.17	0.12	0.25	1.00	0.34	3.00	0.53	0.63	0.19	0.08	0.68
6	Pozo-F	1.05	0.50	0.13	0.20	0.36	0.58	0.00	0.38	0.57	0.17	0.00	0.57
7	Pozo-G	1.12	1.40	0.46	0.87	1.49	1.68	2.07	0.38	0.79	0.18	0.22	0.65
8	Pozo-H	0.78	1.51	0.74	0.91	1.34	2.17	1.29	0.16	0.77	0.18	0.25	0.67
9	Pozo-I	0.77	0.85	0.49	0.63	1.42	1.05	1.13	0.14	0.70	0.19	0.18	0.60
10	Pozo-J	0.73	0.73	0.54	0.64	1.67	0.63	2.01	0.47	0.61	0.19	0.27	0.66
11	Pozo-K	0.75	0.73	0.55	0.63	1.68	0.65	1.28	0.64	1.18	0.20	0.26	0.68
12	Pozo-L	0.72	0.71	0.53	0.63	1.65	0.65	1.69	0.56	0.86	0.18	0.25	0.65

MF1 = Relación de metilfenantreno-1 = 1-Metilfenantreno/Fenantreno

MF2 = Relación de metilfenantreno-2 = 2-Metilfenantreno/Fenantreno

MF3 = Relación de metilfenantreno-3 = 3-Metilfenantreno/Fenantreno

MPI1 = Índice de metilfenantreno1 =  $[1.5 \times (2\text{-Metilfenantreno} + 3\text{-Metilfenantreno})] / (\text{Fenantreno} + 1\text{-Metilfenantreno} + 9\text{-Metilfenantreno})$

MDR = Relación de metildibenzotiofeno = 4-Metildibenzotiofeno/1-Metildibenzotiofeno

MDR1 = Relación de metildibenzotiofeno-1 = 1-Metildibenzotiofeno/Dibenzotiofeno

DNR1 = Relación de dimetilnaftaleno-1 =  $(2,6\text{-Dimetilnaftaleno} + 2,7\text{-Dimetilnaftaleno}) / 1,5\text{-Dimetilnaftaleno}$

TNR1 = Relación de trimetilnaftaleno-1 =  $2,3,6\text{-Trimetilnaftaleno} / (1,4,6\text{-Trimetilnaftaleno} + 1,3,5\text{-Trimetilnaftaleno})$

TNR2 = Relación de trimetilnaftaleno-2 =  $(1,3,7\text{-Trimetilnaftaleno} + 2,3,6\text{-Trimetilnaftaleno}) / (1,3,5\text{-Trimetilnaftaleno} + 1,3,6\text{-Trimetilnaftaleno} + 1,4,6\text{-Trimetilnaftaleno})$

MA(I)/MA(I)+MA(II) = Relación de esteroides monoaromáticos =  $C21+C22 \text{ Esteroides monoaromáticos} / [(C21+C22 \text{ Esteroides monoaromáticos}) + (C27-C29 \text{ Esteroides monoaromáticos})]$

TA(I)/TA(I)+TA(II) = Relación de esteroides triaromáticos =  $C20+C21 \text{ Esteroides triaromáticos} / [(C20+C21 \text{ Esteroides triaromáticos}) + (C26-C28 \text{ 20S} + 20R \text{ Esteroides triaromáticos})]$

TA/TA+MA = Relación de esteroides triaromáticos y monoaromáticos =  $C20+C21+C26-C28 \text{ (20S} + 20R) \text{ Esteroides triaromáticos} / (C20+C21+C26-C28 \text{ (20S} + 20R) \text{ Esteroides triaromáticos} + C21+C22 + C27-C29 \text{ Esteroides monoaromáticos})$

Por ejemplo, los índices de madurez térmica derivados de relaciones entre fenantreno y alquilfenantrenos se basan en la observación de que los isómeros con sustituciones en las posiciones  $-\beta$  son termodinámicamente más estables que aquellos isómeros con sustituciones en las posiciones  $-\alpha$  (Radke *et al.*, 1982a). El parámetro de MPI 1 se relaciona con la madurez de forma directamente proporcional, es decir, un aumento de este índice puede ser indicativo de un incremento en la madurez térmica (Radke *et al.*, 1982a y 1982b; Radke, M., 1988).

Con el incremento de la madurez los esteroides monoaromáticos se rompen las cadenas de enlaces y se generan los esteroides triaromáticos (Peters y Moldowan, 1993; El-Gayar,

2005). Los esteroides monoaromáticos se determinan en los fragmentogramas de la  $m/z$  253, y las relaciones de esteroides monoaromáticos se utilizan para evaluar el ambiente de depósito y la madurez térmica de la roca generadora (Peters y Moldowan, 1993). Las relaciones de esteroides monoaromáticos incrementan cuando la madurez térmica es alta (Mackenzie *et al.*, 1981; Moldowan y Fago, 1986).

Las muestras de aceites estudiadas exhiben concentraciones de los hidrocarburos monoaromáticos muy similares, en la Figura 48 se presentan las concentraciones de los compuestos correspondientes a la  $m/z$  253 de los aceites analizados, en donde se logra observar que los aceites de los pozos A, C y E son los que se comportan diferente al grupo de aceites estudiados.

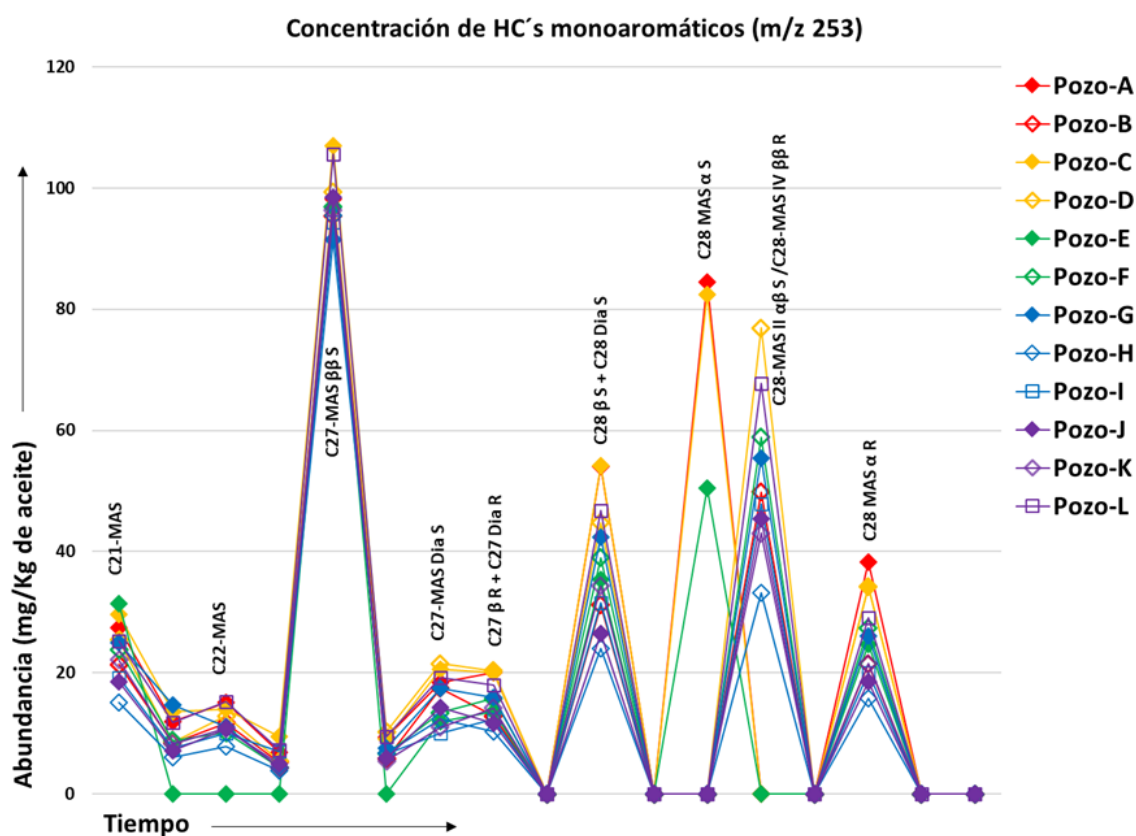


Figura 48. Concentración de hidrocarburos monoaromáticos ( $m/z$  253) de las muestras de aceite en estudio en donde se observa que las concentraciones de los MAS es similar en lo aceites crudos debido a las que las concentraciones son muy similares, específicamente en el C27-MASββS donde la abundancia del compuesto es mayor en todos los pozos, a diferencia del C28MASαS que muestra concentraciones en los pozos A, C y E únicamente. Los valores que están en el parámetro 0,00 indican que no están presentes.

Una manera de identificar el tipo de madurez térmica de los aceites crudos es mediante la utilización de relaciones de parámetros de hidrocarburos aromáticos, esto se realiza mediante el análisis del índice metilfenantreno contra la relación de esteroides monoaromáticos. En la Figura 49 se observa que la relación de esteranos se distribuye con homogeneidad indicando una madurez térmica semejante, a diferencia del índice de metilfenantreno que exhibe valores altos en los Pozos G-L. Sin embargo, debemos considerar que el efecto de biodegradación de los fenantrenos en los aceites crudos es mayor debido a que tienen mayor susceptibilidad a la biodegradación, en comparación, los esteroides monoaromáticos, son más resistentes a los procesos de biodegradación por lo que se logra identificar que la madurez térmica de los aceites crudos en estudio es similar si nos ajustamos al empleo de los esteroides monoaromáticos en esta interpretación.

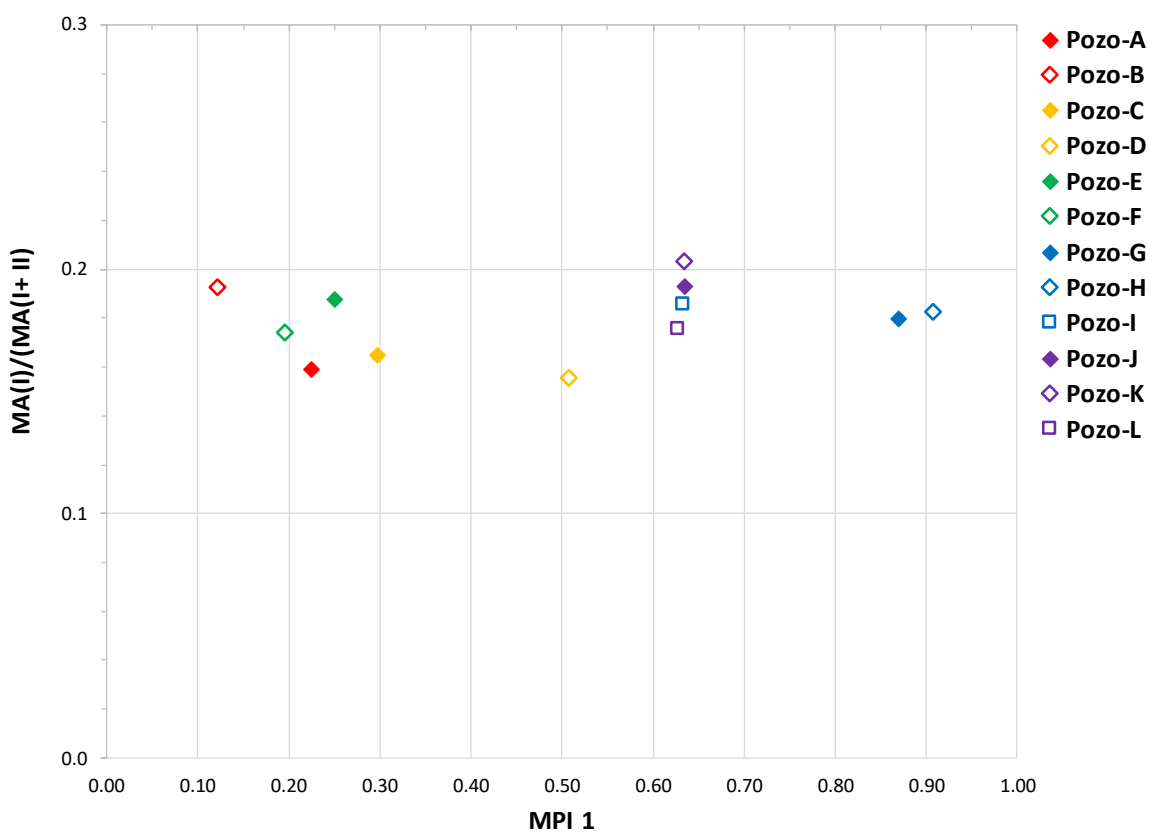


Figura 49. Índice de 1- metilfenantreno contra la relación de esteroides monoaromáticos, utilizados para la identificación del tipo de madurez de los hidrocarburos en estudio.

De forma similar se utiliza a los esteroides triarómicos para obtener información de la madurez térmica de los hidrocarburos; estos parámetros son medidos en las áreas de los picos de la  $m/z$  231, las relaciones de estos valores indican un estado inmaduro a marginalmente maduro (0.52-0.72), de la roca generadora de acuerdo con el incremento en sus relaciones (Peters y Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005). Los esteroides triarómicos de las muestras de aceites crudos analizados presentan diferencias notables en la concentración de los compuestos triarómicos, atribuidas al efecto de biodegradación en los hidrocarburos (Figura 50).

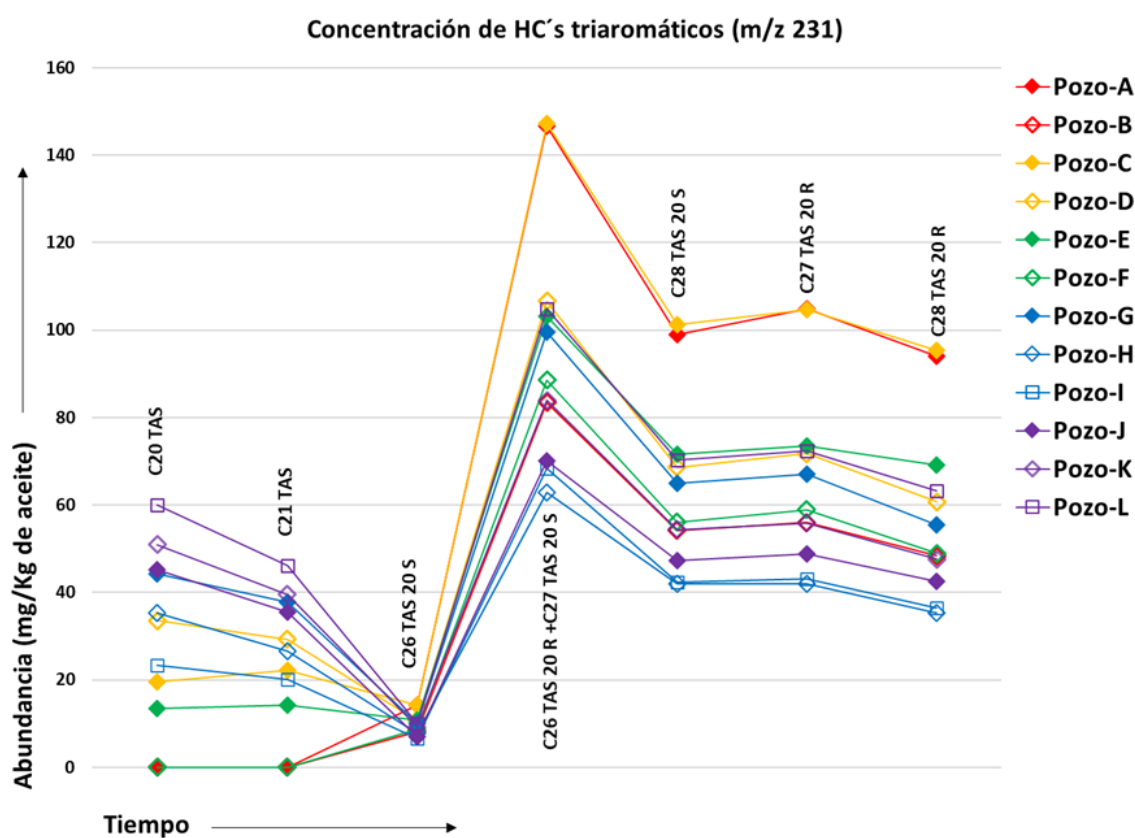


Figura 50. Concentración de hidrocarburos triarómicos ( $m/z$  231) de las muestras de aceite en estudio, C26 TAS 20S presenta concentraciones similares en el grupo de aceites crudos indicando estabilidad en el compuesto.

Complementariamente en la Figura 51 se muestra las relaciones de esteroides monoarómicos y triarómicos en donde se observan valores bajos en ambas relaciones

indicando un estado inmaduro o de madurez temprana. Esto es ocasionado por los efectos de biodegradación en la fracción aromática de los aceites crudos en estudio, pues al ser alteradas las concentraciones proporciona déficit de los resultados, exhibiendo una clasificación errónea en esta gráfica propia para la definición del estado de madurez térmica.

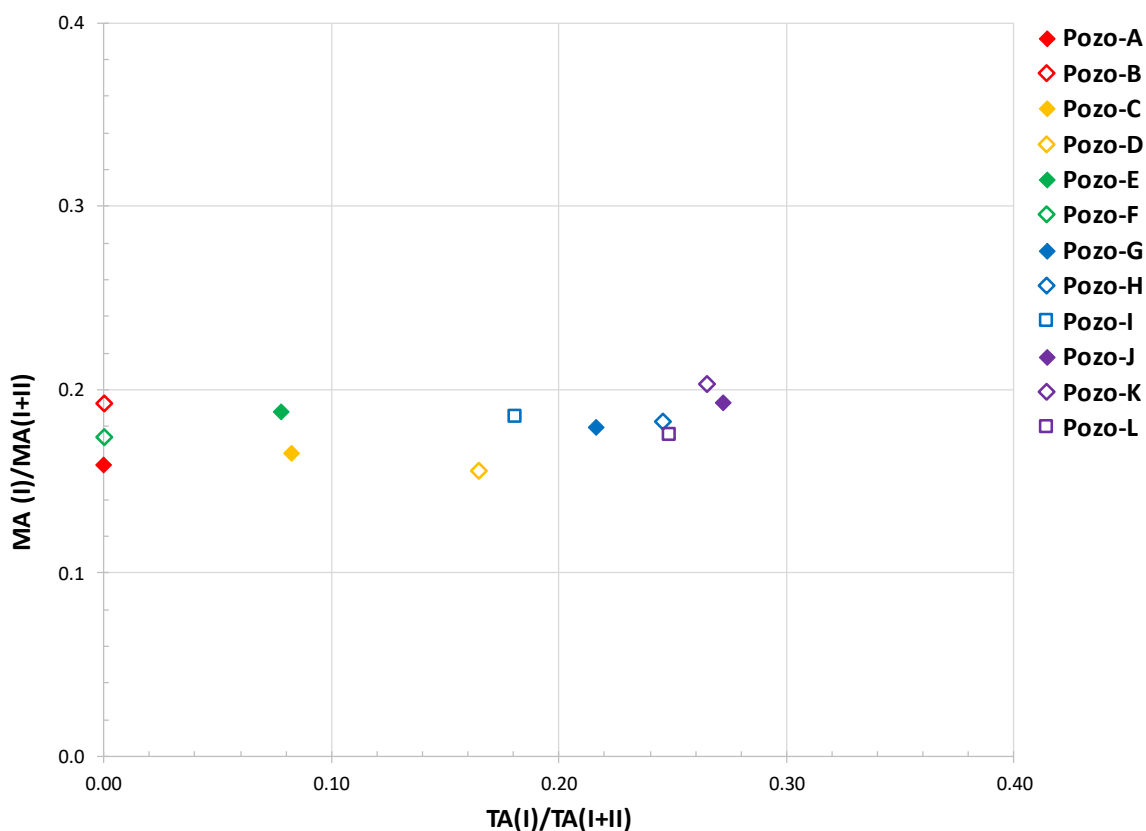


Figura 51. Relaciones de esteroides triarómicos versus esteroides monoarómicos, utilizados para la definición de madurez térmica, indicando bajo grado de madurez térmica en el grupo de aceites crudos.

De acuerdo con el análisis de parámetros de biomarcadores y compuestos de hidrocarburos aromáticos se determinó que la roca generadora de los aceites crudos en estudio se encuentra en el pico de la ventana de generación de petróleo (Figura 44). El análisis de biomarcadores demostró que las muestras de aceite crudo en estudio son térmicamente maduros. Sin embargo, contemplando únicamente los resultados de compuestos de hidrocarburos alifáticos notamos que las muestras pertenecientes a los pozos A y B tienden



a presentar una diferencia muy notable donde su madurez térmica va de madura a sobremadura con respecto al grupo de muestras ubicadas en el pico de la ventana de generación de petróleo, a pesar de que los puntos graficados caen con cercanía, estos exhiben variaciones en las relaciones.

El uso de parámetros de hidrocarburos aromáticos nos permitió observar las diferencias en la madurez térmica de los aceites crudos mediante el empleo del análisis de la relación de los hidrocarburos monoaromáticos, ya que debido a efectos de biodegradación, la concentración de los compuestos se ve afectada, indicando una baja madurez térmica de los aceites crudos; además, se realizó el análisis de los compuestos triaromáticos en donde logramos observar que esta alteración de los hidrocarburos triaromáticos es más evidente pues dichos compuestos son mayormente susceptibles a la alteración.

La relación de esteroides triaromáticos y monoaromáticos ( $TA/TA+MA$ ), proporciona información de la madurez térmica utilizando todos los valores de las áreas de las  $m/z$  231 y  $m/z$  253 (Peters *et al.*, 2005). De acuerdo con los valores de estas relaciones se demuestra que los aceites crudos en estudio son maduros térmicamente; en la Figura 52 se presenta la comparación de las relaciones empleadas en los hidrocarburos aromáticos para la definición de madurez térmica, en donde se aprecia que la relación de compuestos monoaromáticos y triaromáticos exhiben un mayor grado de madurez, respecto a las relaciones individuales de los mismos.

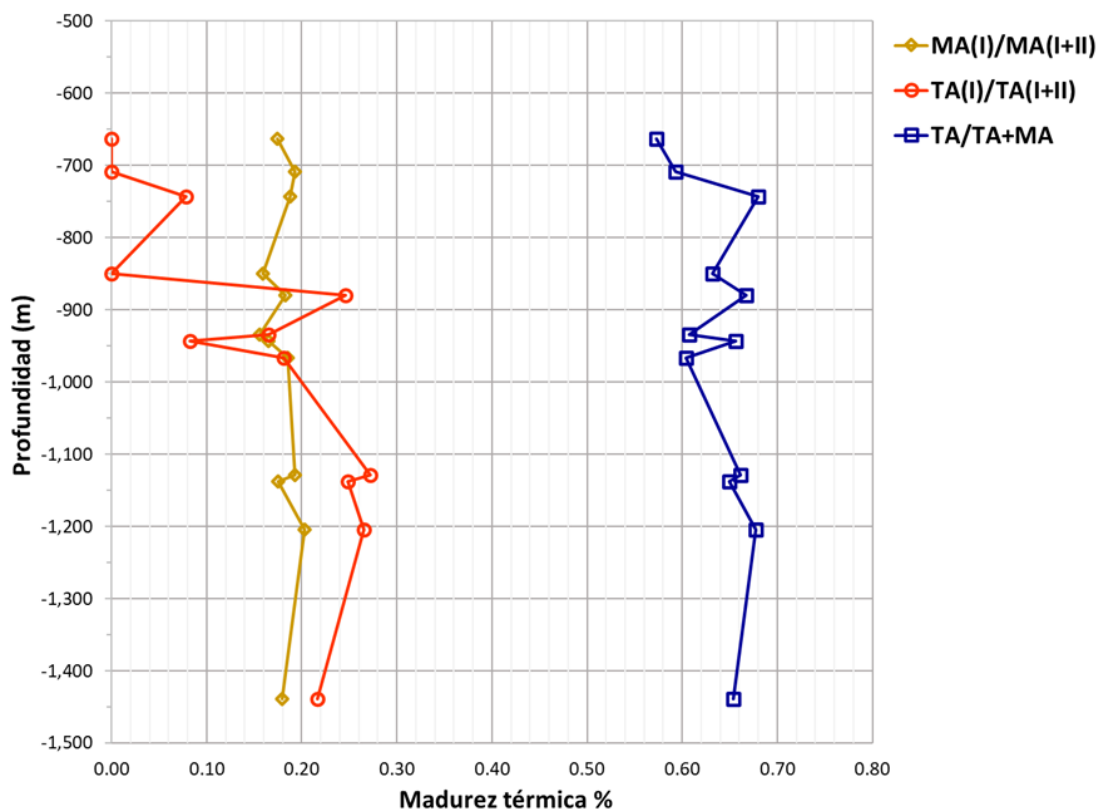


Figura 52. Relaciones de hidrocarburos aromáticos empleados en la determinación del grado de madurez térmica de los aceites crudos de los pozos en estudio, graficados en la profundidad media del intervalo productor de cada uno de los pozos. La relación de los hidrocarburos triaromáticos con los monoaromáticos en color azul indica que los aceites crudos son térmicamente maduros.

#### 4.2.4 Biodegradación

La biodegradación del petróleo es la alteración de los aceites crudos por actividad de organismos vivos; numerosas eubacterias, hongos y posiblemente arqueas desarrollaron vías metabólicas para consumir productos saturados y aromáticos. (Peters *et al.*, 2005). A temperaturas por arriba de los 80°C en el subsuelo los yacimientos de petróleo son biológicamente degradados, durante periodos de escala de tiempo geológico (miles de años), por microorganismos que destruyen los hidrocarburos y otros componentes, permitiendo su alteración a más densos "Aceites pesados". Esta temperatura representa el límite para la vida en los nutrientes del subsuelo en la Tierra. La mayoría de los aceites crudos del mundo han sido biodegradados bajo condiciones anaeróbicas por metano, un bien valioso que sugiere alternativas para la recuperación del aceite crudo pesado del mundo que no ha sido producido (Head *et al.*, 2003).

Este proceso de alteración en yacimientos petroleros es uno de los principales que modifican a los hidrocarburos; la mayor parte de los yacimientos petroleros a nivel mundial se encuentran biodegradados (Larter y di Primio, 2005). Los efectos de la biodegradación en la composición y propiedades físicas de los aceites crudos y gases naturales son bien conocidas; la oxidación del aceite durante la biodegradación conduce a una disminución en el contenido de hidrocarburos saturados (y a una disminución menor en el contenido de hidrocarburos aromáticos); un nivel bajo de gravedad API, el aumento en la densidad del aceite, el contenido de azufre, la acidez, la viscosidad y el contenido de metal afecta negativamente la producción de petróleo ya que reducen el flujo del pozo, las operaciones de refinación, y el valor del petróleo (Evans *et al.*,1971; Connan, 1984; Volkman *et al.*,1984; Rowland *et al.*,1986; Meredith *et al.*,2000; Wenger *et al.*,2001).

Además, es un proceso de oxidación de hidrocarburos, que produce CO<sub>2</sub> y especies parcialmente oxidadas, como los ácidos orgánicos. Las condiciones para que ocurra pueden ser anóxicas o involucrar circulación de agua subterránea con oxígeno disuelto. Los microorganismos típicamente degradan el petróleo atacando primero los compuestos menos complejos y ricos en hidrógeno (Figura 53). Por ejemplo, los n-alcános y los isoprenoides acíclicos son atacados antes que los esteranos y los triterpanos (Peters *et al.*,2005).

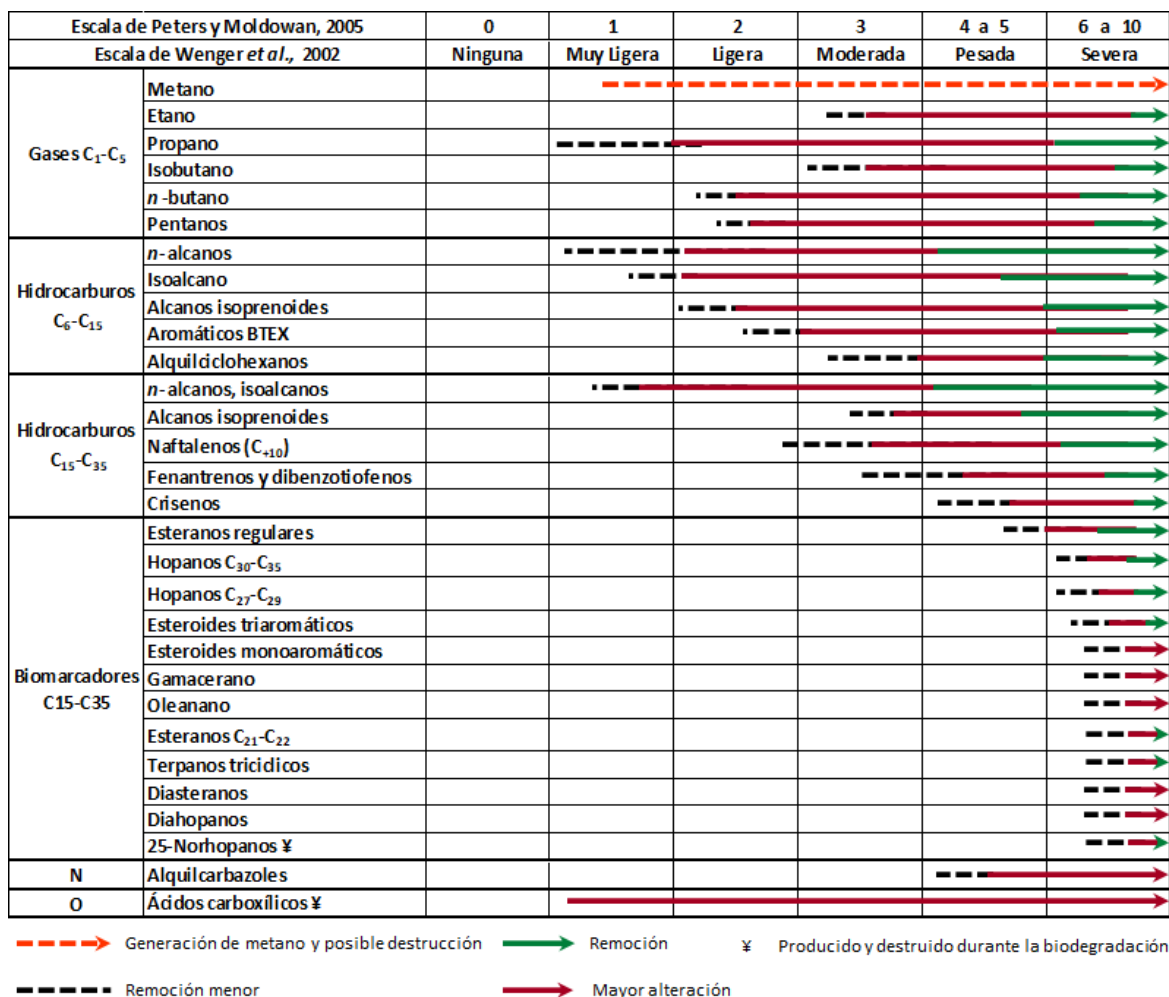


Figura 53. Secuencia generalizada de la remoción de grupos moleculares con incremento en el nivel de biodegradación (Traducida de Peters *et al.*,2005).

En los yacimientos petroleros el proceso de biodegradación del petróleo está impulsado por una lenta actividad microbiana anaeróbica en la interfaz de contacto de agua y aceite en el yacimiento (Head *et al.*,2003; Jones *et al.*,2008; Bennett *et al.* 2013). El proceso general ocurre en una escala de tiempo de varios millones de años e involucra la reacción directa de los hidrocarburos con el agua para producir dióxido de carbono y metano (Larter *et al.*,2003; 2006; 2008; Oldenburg *et al.*,2004; 2006; 2007; 2009 y Larter and Head, 2014).

Sin embargo, los compuestos no-hidrocarburos también son biodegradados en los yacimientos. Varios estudios han mostrado gradientes de concentración química impulsados por zonas de biodegradación basal en reservorios que afectan a alquilo C9-C14,

benzotiofeno y dibenzotiofenos (Marcano *et al.*, 2013), y alquilcarbazoles y benzocarbazoles (Huang *et al.*, 2003). La sistemática de la degradación en el yacimiento de estas especies es muy similar a la biodegradación de otros compuestos alquilo aromáticos (Oldenburg, *et al.*, 2017). La fracción de los no-hidrocarburos en los aceites crudos comprende a los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (NSO), los cuales constituyen una porción significativa en el petróleo; sin embargo, aunque la importancia de los compuestos heteroatómicos ha sido reconocida en los procesos involucrados en el origen del petróleo (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1995; Oldenburg, 2004).

Oldenburg, *et al.*, 2017 menciona, que en estudios recientes de aceites crudos con diferentes niveles de biodegradación analizan la fracción del petróleo con mayor peso molecular de los no-hidrocarburos mediante espectrometría de masas de resonancia ión-ciclotrónica por Transformada de Fourier (FTICR-MS, por sus siglas en inglés) utilizando ionización ESI (ionización de electro spray) y APPI (fotoionización de presión atmosférica), ya que este tipo de compuestos no se ve afectado por los efectos de biodegradación.

En este trabajo se realizó el análisis de compuestos con polaridad variable, pues proporcionan información para la construcción de diagramas que muestran las diferencias de los compuestos del petróleo medidos en número equivalente de enlaces dobles (DBE, por sus siglas en inglés), y con estos lograr observar el efecto de biodegradación de los aceites crudos en estudio. Un grupo DBE se define como la suma de todos los constituyentes que contienen los mismos heteroátomos (número y elementos) y el número equivalente de enlaces dobles medido mediante una técnica de ionización. Esencialmente, todos los grupos compuestos de DBE muestran una disminución en la concentración relativa al aumentar la profundidad dentro de un depósito (Oldenburg *et al.*, 2017).

En la Figura 54 se exhiben gráficos de los porcentajes del total de iones de las clases de compuestos no-hidrocarburos analizados en las muestras de aceite crudo de los pozos en estudio. En esta se observa que la biodegradación está atacando esencialmente a todos los componentes de clase heteroatómica de hidrocarburos (HC•), nitrógeno (N) y oxígeno (O),

mostrando una disminución relativa en las concentraciones generales. Esto es consistente con los resultados de los compuestos de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

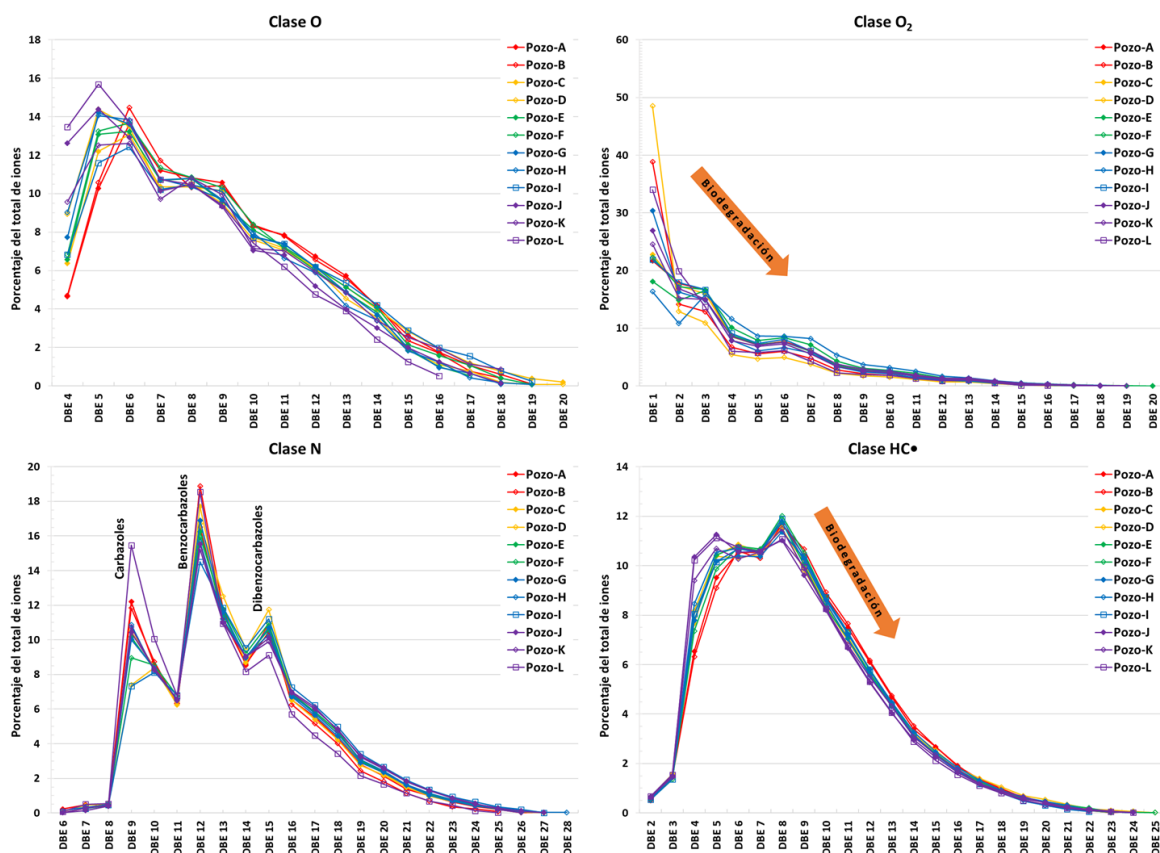


Figura 54. Porcentaje de intensidad de los iones de los grupos de números equivalentes de enlaces dobles (DBE) de las clases de no-hidrocarburos (O=oxígeno; O<sub>2</sub>= oxígeno diatómico; N= nitrógeno y de la clase heteroatómica de hidrocarburos = HC•), analizadas en los aceites crudos de los pozos en estudio.

La clase del Oxígeno (O), exhibe un cambio notable en los porcentajes de los enlaces DBE de los pozos A y B, así como para los pozos J y L que se diferencian del grupo de aceites crudos de los pozos C, D, E, F, G, H, I y K indicando biodegradación; además, la clase de oxígeno diatómico (O<sub>2</sub>) presenta claras diferencias en los enlaces de los aceites DBE 1 al DBE 9 con mayor claridad, lo que demuestra existencia de diferencias o alteraciones en la composición de los aceites crudos en estudio.

Además, en los iones radicales de hidrocarburos (Clase HC•) se distingue una reducción en especies compuestas predominantemente aromáticas, alquiladas, que contienen

heteroátomos N, S, O, reflejando una reducción en el contenido de hidrocarburos aromáticos, como se muestra para las especies de hidrocarburos DBE 4 y 5, en donde las distribuciones del número de carbonos (probablemente alquilnaftalenos y alquilfenantrenos) sugieren que la biodegradación de los hidrocarburos está ocurriendo en este yacimiento.

Huang *et al.*, 2003 menciona, que las concentraciones de carbazoles y benzocarbazoles en los aceites crudos se ven claramente afectadas por la biodegradación. En la Figura 55 se presentan los porcentajes del total de iones de la clase Nitrógeno (N), en donde se observa una mayor abundancia en los benzocarbazoles representados por el DBE 12 de la gráfica; la diferencia de porcentajes respecto a los dibenzocarbazoles (DBE 15) indica presencia de biodegradación de los aceites. Sin embargo, las reducciones más dramáticas en los cambios de abundancia relativa de los compuestos se observan en los alquil carbazoles que, aunque generalmente se consideran resistentes a la alteración con niveles de biodegradación bajos a moderados, se alteran de forma similar a la observada para los hidrocarburos aromáticos.

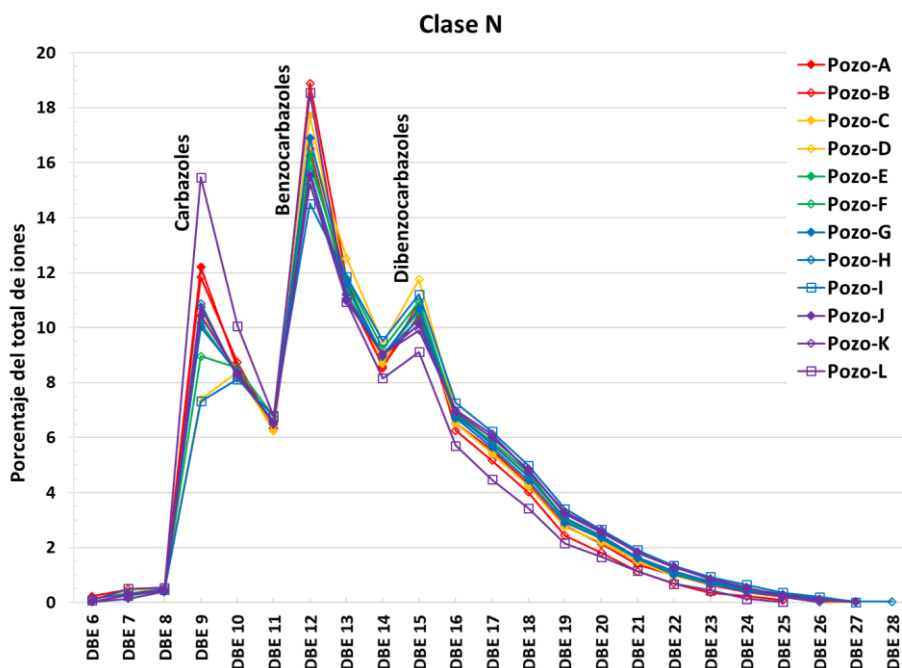


Figura 55. Distribución de la clase N (probablemente especies pirrónicas de nitrógeno) del conjunto de muestras de aceites estudiados, medido en modo de iones negativos ESI (Ion electrospray).

Además, los alquilcarbazoles se reducen preferentemente en comparación con los benzo y dibenzocarbazoles o naftocarbazoles, indicando que el orden de susceptibilidad a la biodegradación de los carbazoles disminuye al aumentar el número de anillos en compuestos nitrogenados (Huang *et al.*,2003). Los cambios relacionados con la biodegradación y la madurez del aceite dentro de la clase de heteroátomos nitrogenados se vuelven más evidente cuando se trazan en un diagrama triangular que muestra los cambios relativos de los tres grupos de compuestos principales de probablemente carbazoles (DBE 9), benzocarbazoles (DBE 12) y dibenzocarbazoles (DBE 15).

Las muestras de aceite estudiadas presentan biodegradación en los iones de la clase Nitrógeno (N). En la Figura 56 se observan las alteraciones de estos compuestos en los aceites en estudio, el Pozo-L muestra el menor contenido en benzocarbazoles y dibenzocarbazoles, exhibiendo una composición diferente del grupo de aceites; asimismo, los aceites de los pozos D e I, muestran una composición enriquecida en dibenzocarbazoles lo que los ubica en fuera del comportamiento general que presentan los aceites de los pozos A, B, C, E, F, G, H, J y K.



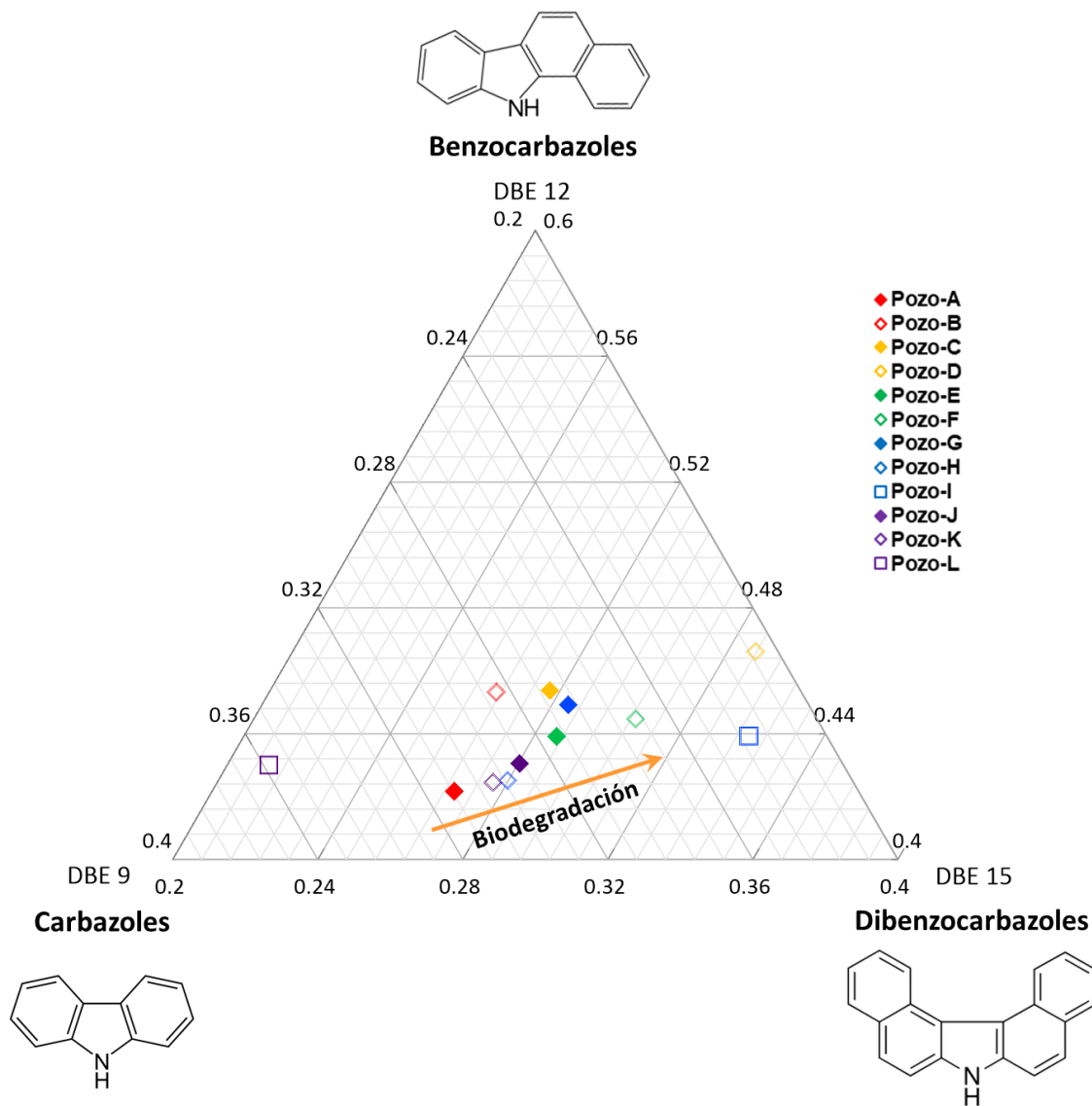


Figura 56. Diagrama ternario que ilustra el efecto de los cambios de biodegradación de las muestras de aceite estudiadas, basado en la distribución relativa de DBE 9 (probablemente carbazoles alquilados), DBE 12 y DBE 15 (probablemente benzocarbazoles alquilados y dibenzocarbazoles alquilados, respectivamente), de la clase del Nitrógeno.

## Capítulo 5 Modelo de compartimentación

La compartimentación de un yacimiento es la separación de un depósito de petróleo en varios compartimentos de fluido o presión individuales; se genera cuando se impide el flujo de fluidos petroleros causado por barreras que obstruyen/sellan el yacimiento. Estas barreras son causadas por una variedad de factores geológicos y de dinámica de fluidos; existen dos tipos de barreras básicas, las "barreras estáticas" que están completamente selladas y son capaces de retener columnas de petróleo durante el tiempo geológico, y las "barreras dinámicas" que son deflectores de flujo de baja a muy baja permeabilidad, que reducen el flujo de petróleo a velocidades infinitesimalmente lentas, permitiendo que los fluidos y las presiones se equilibren a través de un límite en escala de tiempo geológico (Jolley *et al.*, 2010).

Además, un yacimiento puede ser compartimentalizado de forma lateral debido a la presencia de fallas, cambios de facies sedimentarias y en la calidad de los aceites crudos del yacimiento; y de forma vertical, ocurriendo en zonas lateralmente separadas por rocas de baja permeabilidad como lo son lutitas o carbonatos cementados. Por lo tanto, la compartimentación de yacimientos impacta en el volumen de petróleo o gas producible, ya que podría estar conectado a cualquier pozo en un campo, lo que limita el volumen de reservas para ese campo. (Smalley y England, 1994; Jolley *et al.*, 2010).

En la evaluación de la compartimentación mediante la utilización de parámetros geoquímicos se emplea habitualmente la técnica de huellas moleculares, denominada también ROF por sus siglas en inglés, *Reservoir Oil Fingerprinting*; sin embargo en este proyecto la técnica no fue posible aplicarse, ya que consiste en el estudio de compuestos nafteno-aromáticos que se encuentran entre las parafinas normales de C7 a C20 que están presentes en los aceites crudos ligeros (Kaufman, 1990) y, en el caso de las muestras de aceites crudos analizados en este proyecto estos compuestos orgánicos están presentes pero con muy baja o incluso nula concentración debido a que se tratan de aceites pesados y extrapesados.

Por lo anterior, la metodología empleada en este trabajo de investigación para definir la compartimentación del yacimiento en estudio se realizó mediante el empleo de la técnica espectrometría de masas de resonancia ión-ciclotrónica por Transformada de Fourier (FTICR-MS), que permiten examinar diversas especies de compuestos con alto peso molecular y con polaridad variable, que proporciona información para caracterizar geoquímicamente muestras de aceite crudo pesado (Oldenburg *et al.*, 2017).

Por ejemplo, los porcentajes del total de iones de las clases de compuestos no-hidrocarburos analizados en las muestras de aceites crudos de los pozos en estudio muestran una diferencia clara en los porcentajes de todos los equivalentes de enlaces doble (DBE). En el caso del oxígeno diatómico ( $O_2$ ), Oldenburg *et al.*, 2017, menciona que corresponde a una de las clases con mayor precisión para definir los niveles de biodegradación de los compuestos con alto peso molecular y polaridad variable en los aceites crudos. La Figura 57 muestra las distribuciones de los porcentajes de iones en los DBE de la clase oxígeno diatómico, en donde se observa una mayor concentración en los primeros 3 equivalentes de enlaces dobles.

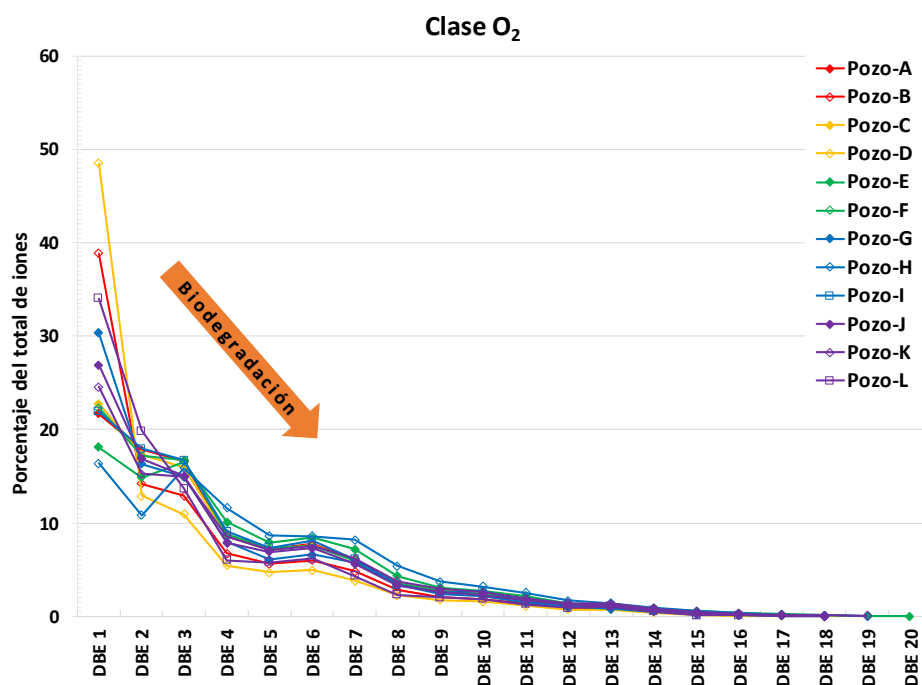


Figura 57. Distribución de la clase Oxígeno diatómico ( $O_2$ ) del conjunto de muestras de aceites estudiados, medido en modo de iones negativos ESI (Ion electrospray).

En esta investigación se utilizó al oxígeno diatómico ( $O_2$ ), como especie para determinar biodegradación y con las diferencias de este parámetro lograr la definición de compartimentación de los aceites crudos, mediante la interpretación de las variaciones presentes en los anillos nafténicos y el grupo carboxilo de la estructura de los compuestos de la clase  $O_2$ . En la Figura 58 se muestran las variaciones de compuestos en la clase  $O_2$ , determinada mediante el análisis de los DBE 2, 3 y 4 que corresponden a los ácidos nafténicos, en donde las concentraciones relativas de cada DBE permiten observar la existencia de 4 conjuntos de aceites crudos que presentan similitudes en el contenido de esta clase de compuestos, indicando compartimentalización.

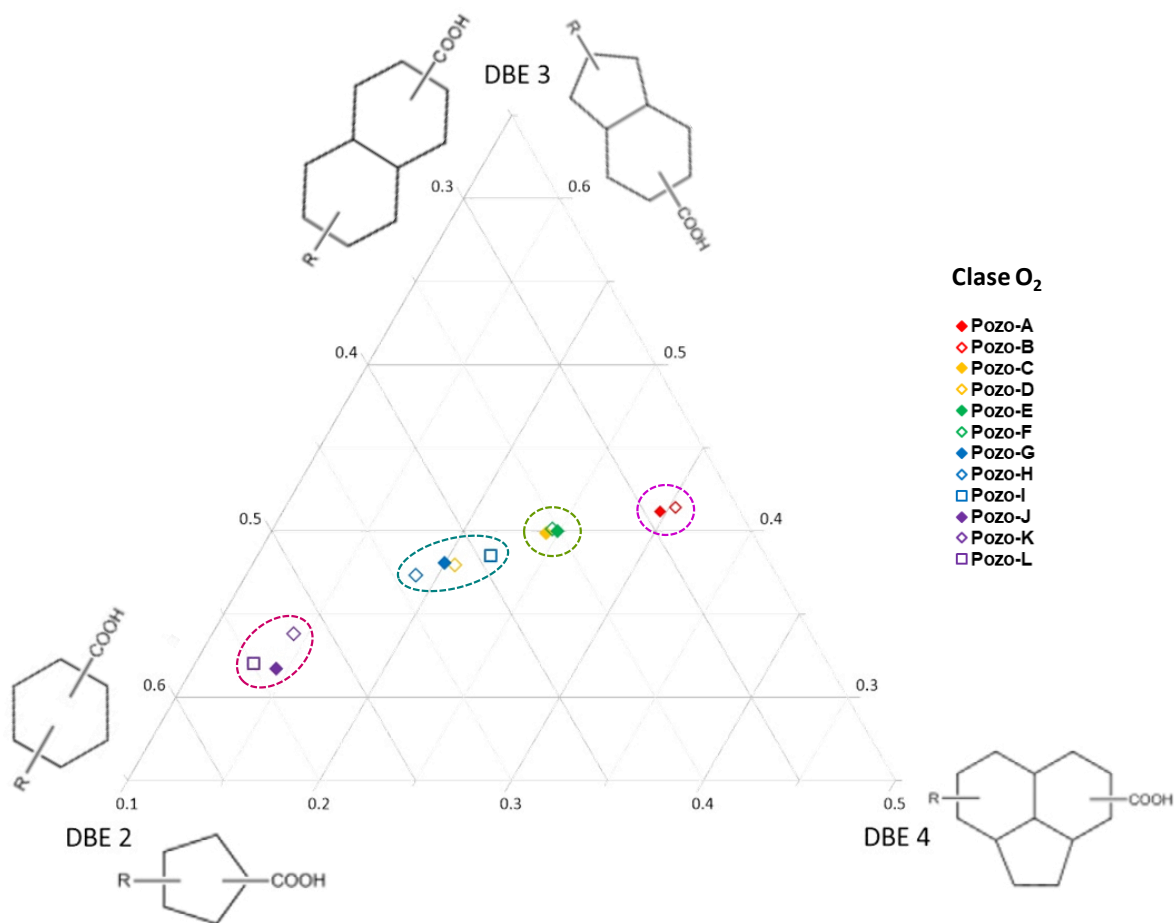


Figura 58. Diagrama ternario de compuestos de Oxígeno diatómico ( $O_2$ ). Los ácidos nafténicos y el grupo carboxilo de la estructura de los compuestos de la clase  $O_2$  permiten observar las concentraciones relativas de los equivalentes de enlace doble DBE2 (ácidos nafténicos monocíclicos), DBE3 (ácidos nafténicos bicíclicos) y DBE4 (ácidos nafténicos tricíclicos) para definir la compartimentación de las muestras de aceite crudo, permitiendo identificar los 4 grupos de aceites de acuerdo a su composición.

Además, cada conjunto de muestras de crudo analizadas, delimitados por formas circulares en la Figura 58, presentan una composición química similar; sin embargo, las diferencias entre los grupos de muestras permiten evidenciar una clara diferenciación en cuanto a su biodegradación, indicando que los aceites de estos pozos se encuentran en diferente compartimento.

## Capítulo 6 Conclusiones

En el estudio petrográfico se observa que algunas de las muestras de canal tienen un mayor contenido de clastos de lúticos arcillosos, (lutitas), mientras que otras (p.e. del intervalo 750-755m y 1295-1300m), tienen un contenido mayor de fragmentos de cuarzo del tamaño de las arenas. Estos resultados coinciden con los estudios de difracción de rayos X y con el análisis de electrofacies de los pozos en estudio; además, se localizaron las zonas ricas en arcillas y la facies sedimentaria de relleno de canal por medio de las respuestas de registros geofísicos, confirmando los resultados petrográficos. El análisis sedimentológico anterior permite concluir que el ambiente de depósito sedimentario corresponde a planicies de inundación asociadas a un ambiente fluvial con relleno de canales trenzados.

La cromatografía de gases de los aceites crudos permitió determinar que los alcanos normales presentaron bajas concentraciones debido a que se tratan de aceites crudos con densidad entre 9.6 y 14.5 °API y viscosidad entre 141 y 2,625,744 Cp, clasificándolos dentro del grupo de aceites crudos extrapesados.

De acuerdo con el resultado de los análisis de compuestos alifáticos e isoprenoides se determinó que el origen de estos aceites es marino carbonatado y corresponde al sistema petrolero Tithoniano-Kimmeridgiano-Cretácico-Paleógeno-Neógeno, donde la roca generadora tiene edad Tithoniano y la roca almacén principal del yacimiento estudiado es de edad Plio-Pleistoceno.

Los biomarcadores alifáticos (hopanos y esteranos), permitieron determinar las relaciones de esteranos C<sub>29</sub>  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  y de C<sub>29</sub> 20S/(20S+20R), en donde se observa que los porcentajes de estas relaciones (50-60%), definen una madurez térmica localizada en el pico de la ventana de generación de hidrocarburos (100 °C).

Aunque el resultado de algunos análisis de los hidrocarburos aromáticos son inconsistentes, las relaciones de los compuestos monoaromáticos y triaromáticos (16-20), indican que la fuente de los aceites es térmicamente inmadura. Además, en la relación general de

compuestos aromáticos los resultados indican una excelente madurez térmica con valores en el rango (60-70), que corresponde al pico de la ventana de generación del petróleo.

Debido a que los aceites presentan gravedades API en el rango de 9.6 y 14.5°, no se realizó el análisis de huellas moleculares habitual (ROF, reservoir oil fingerprinting), por lo que el proceso de alteración secundaria denominado biodegradación y la compartimentación de los hidrocarburos, se determinaron mediante la técnica de espectrometría de masas de resonancia ión-ciclotrónica por Transformada de Fourier (FTICR-MS por sus siglas en inglés), permitiendo identificar los compuestos no-hidrocarburos (N, S, O) presentes en la parte pesada de los aceites.

Se utilizó la técnica FTICR-MS para identificar y cuantificar las diferentes clases de compuestos presentes en la parte polar (más pesada), de las muestras de aceite crudo estudiadas; así como de los equivalentes de enlace doble (DBE) en las clases de compuestos químicos identificados. En donde los porcentajes de iones de los compuestos de la clase del nitrógeno (N), mostraron incrementos en la biodegradación (>30%), que van de los equivalentes de enlaces dobles de carbazoles (DBE9) hacia los dibenzocarbazoles (DBE15).

Los resultados del análisis del oxígeno diatómico ( $O_2$ ), permite determinar la compartimentación estática de los aceites crudos estudiados; los ácidos nafténicos y el grupo carboxilo de la estructura de los compuestos de la clase  $O_2$  permiten observar las concentraciones relativas de cada DBE en donde se definieron 4 diferentes conjuntos de aceites crudos que presentan similitudes. Los pozos A y B presentan mayor contenido de ácidos nafténicos bicíclicos (DBE3) y tricíclicos (DBE4), a diferencia de los aceites de los pozos J, K y L, ubicados en la zona con mayor abundancia de ácidos nafténicos monocíclicos (DBE2). Los aceites C, E y F muestran composiciones muy similares que permiten agruparlos en el mismo compartimento, y los pozos D, G, H e I, se agruparon por su afinidad en su contenido de ácidos nafténicos bicíclicos (DBE3).

## Referencias

- Acosta-Ángeles, A., 2010. Geoquímica de yacimientos del Campo Zaap: Caracterización de aceites crudos y compartimentación de yacimientos. Tesis de Licenciatura, 246 p.
- Aguilera-Martínez, M. A., Cureño-Suriano, R., Zarate-López, J., De La Calleja-Moctezuma, A., López-Gallardo, A., 2003. Carta Geológico-Minera Minatitlán E15-7, escala 1:250,000: Pachuca, Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales. Informe, 68 p.
- Álvarez-Caballero, M.A., 2014. Criterios para la aplicación de tecnologías en el transporte de aceite pesado y extrapesado basados en mejoradores de flujo. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de maestría en ingeniería en exploración y explotación de recursos naturales. 75p.
- Amane, W., Hideki, N., 1997. Geochemical characteristics of terrigenous and marine sourced oils in Hokkaido, Japan. *Organic Geochemistry* 28, 27–41.
- American Petroleum Institute, Bureau of Mines y National Bureau of Standards, 1921. Circular of the National Bureau of Standards. National Standard Petroleum Oil Tables. 185 p.
- Ángeles-Aquino F.J, 1985. Monografía Petrolera de la Zona Marina. Re-edición 2003. 111 p.
- Ángeles-Aquino F.J, 2006. Monografía Petrolera de la Zona Marina. Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros. 77 p.
- Ángeles-Aquino, F. J., Reyes-Núñez, J., Quezada-Muñetón, J. M., y Meneses-Rocha, J. J., 1994. Tectonic evolution, structural styles, and oil habitat in Campeche sound, Mexico.
- Ángeles-Aquino, F., Cantú-Chapa, A., 2001. Subsurface Upper Jurassic stratigraphy in the Campeche Shelf, Gulf of Mexico, en Bartolini, C., Buffler, R.T., Cantú-Chapa, A. (eds.), *The western Gulf of Mexico Basin: Tectonics, sedimentary basins, and petroleum systems: American Association of Petroleum Geologists Memoir*, vol. 75, p. 343–352.
- ASTM D2007 - 03, 2008. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.
- ASTM D4294 - 03, 2003. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry
- ASTM D70 - 03, 2003. Standard Test Method for Specific Gravity and Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method)
- ASTM D88 - 9, 1999. Standard Test Method for Saybolt Viscosity.
- Ávila C.A. y Hernández R.O., 2012. Métodos para la estimación de electrofacies usando registros geofísicos de pozos convencionales. Tesis de licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. 123p.
- Barwise, A. J. G., 1990. Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy & Fuels*, 4 (6), 647-652.
- Benavides, L., 1956. Notas sobre la Geología Petrolera de México, en Guzmán, E. (ed.), *Simposium sobre yacimientos de Petróleo y Gas*, Tomo III, América del Norte: México, D.F., XX Congreso Geológico Internacional, 351-562.



- Bennett, B., Adams, J. J., Gray, N. D., Sherry, A., Oldenburg, T. B. P., Huang, H., y Head, I. M., 2013. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface—Part 3. The impact of microorganism distribution on petroleum geochemical gradients in biodegraded petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, vol. 56, 94-105.
- Bird R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N., 2006. Fenómenos de transporte=Transport phenomena. Segunda Edición México: Limusa Wiley. 1048 p.
- Bragg, W.H. y Bragg, W.L., 1913. The reflection of X-rays by Crystals(I). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character.* 88, p. 428-438.
- Castillo-Tejero, C., 1955. Bosquejo Estratigráfico de la Cuenca Salina del Istmo de Tehuantepec: *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 7(5- 6), 175-212.
- Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH), 2014. Síntesis Geológico-Petrolera, Cuencas del sureste-aguas someras.
- Connan, J., 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. *Advances in petroleum geochemistry*, 1, 229-335.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassell, S. T., y Eglinton, G.,1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272 (5650), 216-222.
- Edman, J.D. y Burk, M.K., 1999. Geochemistry in an integrated study of reservoir compartmentalization at Ewing Bank 873, Offshore Gulf of Mexico. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, vol. 2, núm. 6, pp. 520-526.
- El-Gayar, M. S., 2005. Aromatic steroids in mideastern crude oils: Identification and geochemical application. *Petroleum science and technology*, 23 (7-8), 971-990.
- Emery, D. y Myers, K.J., 1996. *Sequence Stratigraphy*. Blackwell Science, Oxford, 297. <http://dx.doi.org/10.1002/9781444313710>
- Evans, C. R., Rogers, M. A., y Bailey, N. J. L., 1971. Evolution and alteration of petroleum in western Canada. *Chemical Geology*, 8(3), 147-170.
- Garzanti, E. 2016. From static to dynamic provenance analysis-Sedimentary petrology upgraded. *Sedimentary Geology* 336. P.p. 3-13
- Gibson, J.B., 1936. Estratigrafía y Tectónica de la Zona Costera del Golfo de México, entre los paralelos 19 34' de Latitud Norte y Río Coatzacoalcos: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 9(5), 270-288.
- Gransch, J. A., 1974. On the origin of sulfur in crudes. *Advances in organic geochemistry 1973*, 727-739.
- Gransch, J. A., y Posthuma, J., 1973. *Advances in Organic Geochemistry*.
- Halpern, H.I., 1995. Development and application of Light hydrocarbon based on star diagrams. *AAPG Bulletin*, vol. 79, pp. 801-815.
- Head, I. M., Jones, D. M., y Larter, S. R., 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, 426 (6964), 344-352.
- Huang, H., Bowler, B.F.J., Zhang, Z., Oldenburg, T.B.P., Larter, S.R., 2003. Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohe basin, N.E., China. *Organic Geochemistry* 34, 951–969.
- Hunt, J. H. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd ed. New York: Freeman and Company, 743 pp

- Hunt, J. M., 1995. Petroleum geochemistry and geology.
- Hwang, R. J., A. S. Ahmed, and J. M. Moldowan, 1994. Oil composition variation and reservoir continuity: Unity Field, Sudan. *Organic Geochemistry*, v. 21, p. 171-188.
- Hwang, R.J. y Baskin, D.K., 1994. Reservoir connectivity and oil homogeneity in a large-scale reservoir. *Middle East Petroleum. Geoscience Geo94*, vol. 2, pp. 529-541.
- Jolley, S. J., Fisher, Q. J., y Ainsworth, R. B. 2010. Reservoir compartmentalization: an introduction. Geological Society, London, Special Publications, 347(1), 1-8.
- Jones, D. M., Head, I. M., Gray, N. D., Adams, J. J., Rowan, A. K., Aitken, C. M., y Larter, S. R., 2008. Crude-oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs. *Nature*, 451 (7175), 176-180.
- Justwan, H. K., Dreyfus, S., Davis, C. L., Ozen O., y Petersen K., 2010. An Integrated Approach to Geochemical Reservoir Connectivity Evaluation. AAPG Hedberg Conference "Applications of Reservoir Fluid Geochemistry" June 8-11, 2010-Vail, Colorado.
- Kaufman, R. L., 1990. Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: Applications in the Gulf of Mexico. In GCSSEPM Foundation Ninth Annual Research Conference Proceedings. p. 263-282.
- Kaufman, R. L., Dashti, H., Kabir, C. S., Pederson, J. M., Moon, M. S., Quttainah, R., y Al-Wael, H., 1997. Characterizing the greater Burgan field: use of geochemistry and oil fingerprinting. In Middle East Oil Show and Conference. Society of Petroleum Engineers.
- Killops, S. y Killops, V., 2005. *Introducing to Organic Geochemistry*. Second Edition. Blackwell Publishing. 393 p.
- Large, D. J., y Gize, A. P., 1996. Pristane/phytane ratios in the mineralized Kupferschiefer of the Fore-Sudetic Monocline, southwest Poland. *Ore Geology Reviews*, 11 (1-3), 89-103.
- Larter, S. R., y Aplin, A. C., 1995. Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities. Geological Society, London, Special Publications, 86 (1), 5-32.
- Larter, S. R., y Head, I. M., 2014. Oil sands and heavy oil: origin and exploitation. *Elements*, 10 (4), 277-283.
- Larter, S., Adams, J., Gates, I. D., Bennett, B., y Huang, H., 2008. The origin, prediction and impact of oil viscosity heterogeneity on the production characteristics of tar sand and heavy oil reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 47 (01).
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., y Fowler, M., 2006. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II—Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction: Part I of this study was published in *Organic Chemistry* in 2003. *AAPG bulletin*, 90 (6), 921-938.
- Larter, S., Wilhelms, A., Head, I., Koopmans, M., Aplin, A., Di Primio, R., y Telnaes, N., 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface—part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 34 (4), 601-613.
- Larter, S., y di Primio, R., 2005. Effects of biodegradation on oil and gas field PVT properties and the origin of oil rimmed gas accumulations. *Organic Geochemistry*, 36 (2), 299-310.
- Larter, S.R. y Aplin, A.C., 1995. Reservoir geochemistry: applications and opportunities. En: Cubbit, J.M. y England, W.A. *The Geochemistry of Reservoirs*, Geological Society Special Publication núm. 86, pp. 5-32.

- Lewan, M. D., 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 (11), 2231-2238.
- López-Ramos, E., 1979. *Geología de México: México, D.F., Tomo III*, 446 p.
- López-Ramos, E., 1979. *Geología general y de México. Tomo II. Ediciones escolares*. 423 p.
- Mackenzie, A. S., 1984. Application of biological markers in petroleum geochemistry. *Advances in petroleum geochemistry*, volume 1, 115-214.
- Mackenzie, A. S., Hoffmann, C. F., y Maxwell, J. R., 1981. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 (8), 1345-1355.
- Magnier, C. y Trindade, L.A.F., 1999. Light hydrocarbon analyses in reservoir geochemistry. *Revista Latino Americana de Geoquímica Orgánica* 5, 25–37.
- Marcano, N., Larter, S., y Mayer, B., 2013. The impact of severe biodegradation on the molecular and stable (C, H, N, S) isotopic compositions of oils in the Alberta Basin, Canada. *Organic geochemistry*, 59, 114-132.
- Marczenko, Z., 1986. Separation and spectrophotometric determination of elements.
- Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S., 1998. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. *Mass Spectrom. Rev.*17(1): 1-35.
- Martínez, B. V., Ascencio, C. F., y Cinco, L. H., 2013. Comunicación artificial entre yacimientos compartimentalizados, para maximizar el valor en campos costa fuera con infraestructura existente. V Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias 2013. La Habana, Cuba, 1-5 de abril de 2013. ISSN 2307-499X
- McNair, H.M. y Miller, J.M., 1998. *Basic Gas Chromatography*. Ed. Wiley. 200 p.
- Medici, G., Boulesteix, K., Mountney, N. P., West, L.J., y Odling, N.E., 2015. Palaeoenvironment of braided fluvial systems in different tectonic realms of the Triassic Sherwood Sandstone Group, UK. *Sedimentary Geology*, 329, 188–210.
- Meredith, W., Kelland, S. J., y Jones, D. M., 2000. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. *Organic Geochemistry*, 31 (11), 1059-1073.
- Miall, A. D., 1977. A review of the braided-river depositional environment. *Earth-Science Reviews*, vol.13 núm. 1, p. 1-62.
- Miall, A. D., 1985. Architectural-element analysis: a new method of facies analysis applied to fluvial deposits. *Earth-Science Reviews*, 1985, vol. 22, núm. 4, p. 261-308.
- Miall, A. D., 2014. *Fluvial depositional systems*. Berlin: Springer International Publishing.
- Moldowan, J. M., Fago, F. J., Carlson, R. M., Young, D. C., an Duvne, G., Clardy, J., y Watt, D. S., 1991. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (11), 3333-3353.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K., y Gallegos, E. J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG bulletin*, 69 (8), 1255-1268.
- Moldowan, J. M., y Fago, F. J., 1986. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (3), 343-351.

- Noyau, A., Chavagnac, P., Tegelaar, E. W., y Daugas, F., 1997. Reservoir characterization applying geochemical techniques: Case study from Yemen. In Middle East Oil Show and Conference. Society of Petroleum Engineers.
- Oldenburg, T. B. P., Huang, H., Donohoe, P., Willsch, H., y Larter, S. R., 2004. High molecular weight aromatic nitrogen and other novel hopanoid-related compounds in crude oils. *Organic geochemistry*, 35 (6), 665-678.
- Oldenburg, T. B. P., Larter, S. R., y Huang, H., 2006. Nutrient supply during subsurface oil biodegradation availability of petroleum nitrogen as a nutrient source for subsurface microbial activity. *Energy & fuels*, 20 (5), 2079-2082.
- Oldenburg, T. B. P., Larter, S. R., y Huang, H., 2007. Nitrogen isotope systematics of petroleum fractions of differing polarity—Neutral versus basic compounds. *Organic geochemistry*, 38 (10), 1789-1794.
- Oldenburg, T. B., Brown, M., Bennett, B., & Larter, S. R., 2014. The impact of thermal maturity level on the composition of crude oils, assessed using ultra-high resolution mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 75, 151-168.
- Oldenburg, T. B., Jones, M., Huang, H., Bennett, B., Shafiee, N. S., Head, I., y Larter, S. R., 2017. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface—Part 4. Destruction and production of high molecular weight non-hydrocarbon species and destruction of aromatic hydrocarbons during progressive in-reservoir biodegradation. *Organic Geochemistry*, 114, 57-80.
- Oldenburg, T. B., Larter, S. R., Adams, J. J., Clements, M., Hubert, C., Rowan, A. K., y Fustic, M., 2009. Methods for Recovery of Microorganisms and Intact Microbial Polar Lipids from Oil– Water Mixtures: Laboratory Experiments and Natural Well-Head Fluids. *Analytical chemistry*, 81 (10), 4130-4136.
- Ortega L. S. y Mayol, C. M. A., 2012. Informe final de resultados: “Actualización del modelo geoquímico de compartimentación de los campos Ku, Maloob y Zaap”. Instituto Mexicano del Petróleo.
- Padilla y Sánchez, R. J. (2007). Evolución geológica del sureste mexicano desde el Mesozoico al presente en el contexto regional del Golfo de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 59(1), p. 19-42.
- Pérez-Rincón, H., 1959. Estudio Geológico del Campo Petrolero Rodolfo Ogarrío: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 22(3), 3-28.
- Permanyer, A., Douifi, L., Lahcini, A., Lamontagne, J., y Kister, J., 2002. FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results. *Fuel*, 81(7), 861-866.
- Permanyer, A., Rebufa, C., y Kister, J., 2007. Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 58(3-4), 464-471.
- Peters, K. E., Peters, K. E., Walters, C. C., y Moldowan, J. M., 2005. *The biomarker guide (Vol. 1)*. Cambridge University Press.
- Peters, K. E., Walters, C. C., y Moldowan, J. M. 2005. *The biomarker guide: Volume 2, Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history*. Cambridge University Press.
- Peters, K. E., y Moldowan, J. M., 1993. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*.
- PEMEX-COMESA, 2013. Desarrollo y caracterización de los campos Samaria e Íride (Informe final inédito). Petroleos Mexicanos y Compañía Mexicana de Exploraciones S.A. de C.V.

- Petróleos Mexicanos (Pemex), 1988, Estratigrafía de la República Mexicana, Cenozoico: Coordinación Ejecutiva de Exploración, 136 p.
- Petróleos Mexicanos (Pemex), 2010. Sistemas Petroleros de México. Pemex Exploración y Producción. Subdirección Técnica de Exploración. 10 p.
- Petróleos Mexicanos (Pemex), 2012. Avances del proyecto de explotación de crudo pesado y extrapesado en el Activo de Producción Samaria Luna. 40 p.
- Petróleos Mexicanos (Pemex), 2013. Provincia Petrolera Sureste (Salina del Istmo, Refoma-Akal y Macuspana).
- Pindell, J., Kennan, L., Rosenfeld, J., Granath, J., Miranda-Canseco, E., Patiño-Ruiz, J., Alvarado-Céspedes, A., Marino-Castañón, A., Hernández-Bravo, J., Espinosa Nava, M., Ramírez-Espinosa, A., Maldonado- Leal, M., Martín-Toledo, A., Alor-Ortiz, I., Darío-Gómez, R., Vera-Morán, A., Reyes-Bache, G., Hernández-Mejía, J., Alzaga-Ruiz, H., Méndez-Vázquez, J., Jacobo-Albarrán, J., y Hernández-Ávila, L., 2002. Análisis paleogeográfico Mesozoico-Cenozoico y dinámica de las cuencas en el Golfo de México profundo y márgenes: La relación entre evolución tectonosedimentaria y sistemas petroleros. Pemex: PEP-Tectonic Analysis. Informe interno, Pemex Exploración y Producción, 328 p.
- Pomerantz, A. E., Ventura, G. T., McKenna, A. M., Cañas, J. A., Auman, J., Koerner, K., Curry, D., Nelson, R. K., Reddy, C. M., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., Peters, K. E., y Mullins, O. C., 2010. Combining biomarker and bulk compositional gradient analysis to assess reservoir connectivity. *Organic Geochemistry*, v. 41, p. 812-821.
- Powell, T. G., 1988. Pristane/phytane ratio as environmental indicator. *Nature*, 333 (6174), 604-604.
- Powell, T. G., y McKirdy, D. M., 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature Physical Science*, 243 (124), 37-39.
- Radke M, Willsch H, Teichmüller M., 1990. Generation and distribution of aromatic hydrocarbons in coals of low rank. *Organic Geochemistry* 15 (6) 539–563
- Radke M., Weite D. H. and Willsch H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of organic matter type. In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser D. and Rullkotter J.), pp. 51-63. Pergamon Press, Oxford
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5 (3), 224-236.
- Radke, M., Welte, D. H., y Willsch, H., 1982a. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 (1), 1-10.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., & Teichmüller, M., 1982b. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 (10), 1831-1848.
- Rohrback, P., 1983. A Glance at the Relations between Baltimore's Community Organizations and the City Administration in Physical Planning Issues.
- Rowland, S. J., Alexander, R., Kagi, R. I., y Jones, D. M., 1986. Microbial degradation of aromatic components of crude oils: a comparison of laboratory and field observations. *Organic Geochemistry*, 9 (4), 153-161.
- Seifert, W. K., y Moldowan, J. M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in geochemistry and geophysics*, 24, 261-290.

- Serra, O. y Abott, H.T., 1982. The contributions of loggings data to sedimentology and stratigraphy. Society of Petroleum Engineers. Journal 22, p. 117-131.
- Skoog, D., Holler, F. y Crouch, S., 2008. Principios de análisis instrumental, 6ª Edición. México. P.p 343-346.
- Slentz, L.W., 1981. Geochemistry of reservoir fluids as unique approach to optimum reservoir management. SPE Paper, núm. 9582. The Middle East Oil Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers, Manama, Bahrain, 9-12 marzo 1981, pp. 37-39.
- Smalley, P. C., & Hale, N. A., 1996. Early identification of reservoir compartmentalization by combining a range of conventional and novel data types. SPE Formation Evaluation, 11(03), 163-170.
- Sparkman, O. D., Penton, Z., & Kitson, F. G., 2011. Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide. Academic press.
- Tissot, B. P., y Welte, D. H., 1984. From kerogen to petroleum. In Petroleum formation and occurrence. pp. 160-198. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Tissot, B. P., y Welte, D.H., 2013. Petroleum formation and occurrence. Springer Science & Business Media.
- Tissot, B. P., y Welte, DH, 1982.: " El Petróleo, su formación y localización". Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México.
- Tomachuk, C.R. y Martins, Q.F., 2012. Métodos no destructivos utilizados para medir el espesor de capa de revestimientos. Boletín de acabados superficiales. Boletín electrónico [http://www.abts.org.br/boletim/newsletter/2012/espanol/mar/boletin\\_as\\_6\\_mat1.html](http://www.abts.org.br/boletim/newsletter/2012/espanol/mar/boletin_as_6_mat1.html)
- Tyson, R. V., 2012. Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies. Springer Science & Business Media. 615p.
- Vandecasteele, C. y Block, C. B., 1997. Modern methods for trace element determination. John Wiley & Sons.
- Volkman, J. K., Alexander, R., Kagi, R. I., Rowland, S. J., y Sheppard, P. N., 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. Organic Geochemistry, volume 6, 619-632.
- Warren, B. E., 1990. X-ray Diffraction. Courier Corporation.
- WEC (Well Evaluation Conference), 2010. México. Capítulo 1 Descubra el Yacimiento.
- Wenger, L. M., Davis, C. L. y Isaksen, G. H., 2001. Multiple Controls on Petroleum Biodegradation and Impact in Oil Quality. (SPE 71450, Society of Petroleum Engineers).

### **Páginas de internet**

<https://wiki.anton-paar.com/en/crude-oil/>

<https://www.merckmillipore.com/MX/es/water-purification/learning-centers/applications/>

<https://gentechscientific.com/agilent-gc-systems/770-agilent-6890n-headspace.html>

<https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5989-6105FR.pdf>

## Apéndices

### Apéndice I. Petrografía de muestras de canal del Pozo-Z

Este apéndice contiene el análisis petrográfico de las 19 muestras de canal, las figuras muestran el análisis en luz paralela y luz polarizada (nicoses cruzados).

#### *Pozo Z Intervalo 1295-1300 m.*

El análisis petrográfico de la muestra de canal del intervalo 1295-1300 m presenta en sus fotomicrografías a) fragmentos de arenas de tamaño fino, su color es café medio con algunas impregnaciones de hidrocarburo compuesta principalmente por fragmentos de cristales individuales de cuarzo y feldespato, además se observan algunos fragmentos aislados de granulometría media a gruesa con cristales individuales y policristalinos de cuarzo, y de feldespatos; en b) arenas con cristales mal clasificados de feldespato y cuarzo monocristalino y policristalino, se observa alrededor de algunos cristales la matriz color café claro y algunos cristales fueron alterados por arcillas (Figura 59).

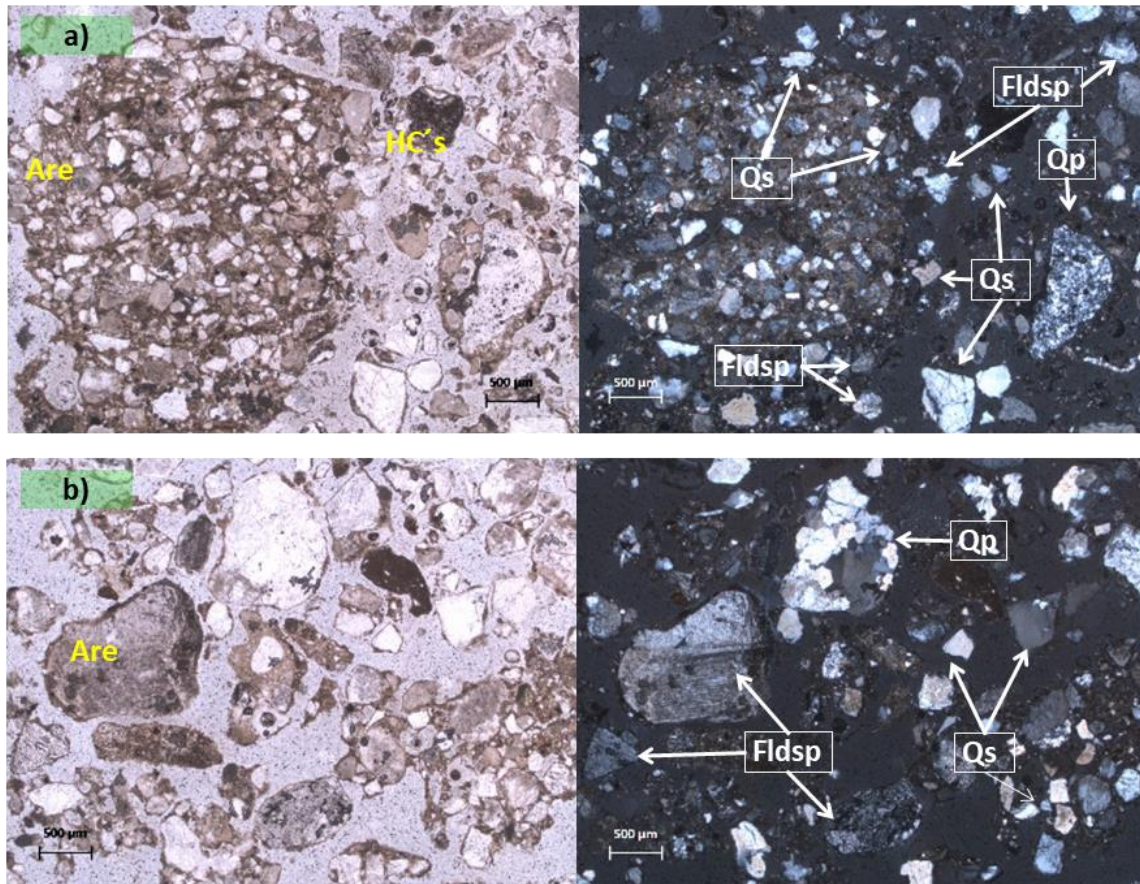
**Pozo-Z (Intervalo 1295-1300 m)**

Figura 59. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1295-1300 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, HC's= Hidrocarburos, Qs= Cristal individual de cuarzo, Qp= Cuarzo policristalino, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.



*Pozo Z Intervalo 1280-1285 m.*

El análisis de petrografía de las muestras de canal del intervalo 1280-1285 m exhibe en sus fotomicrografías a) fragmentos de limolita color café claro intercalada con arenas de tamaño medio compuestas principalmente por feldespatos y cuarzo, y en b) fragmentos de feldespato y cuarzo de tamaño muy grueso que forman parte de arenas con granulometría de grano muy grueso y matriz arcillosa de color café medio (Figura 60).

**Pozo-Z (Intervalo 1280-1285 m)**

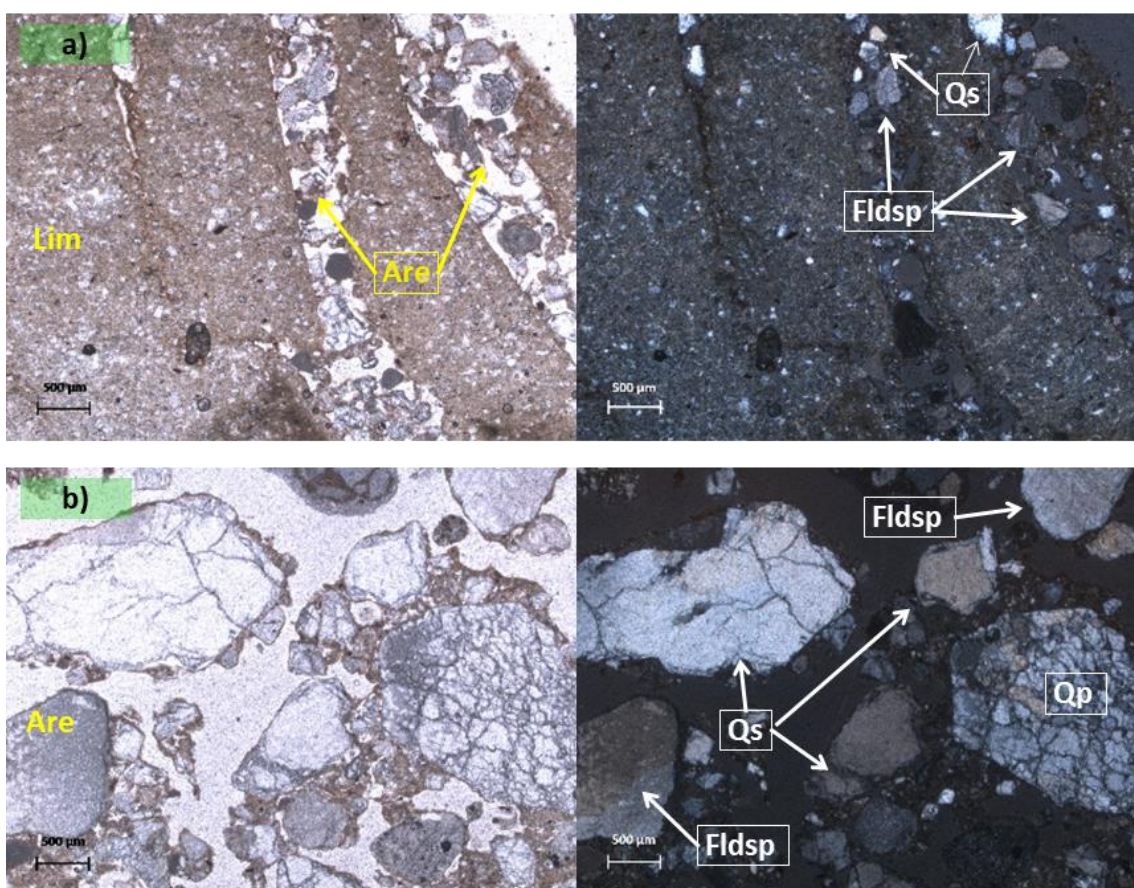


Figura 60. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1280-1285 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, c, Qs= Cristal individual de cuarzo, Qp= Cuarzo policristalino, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 1270-1275 m.*

El estudio de petrografía del intervalo 1270-1275 m muestra las fotomicrografías a), que corresponden a fragmentos de arena de color café claro a medio con cristales de cuarzo y feldespato principalmente, además de algunos cristales individuales de cuarzo y feldespatos que probablemente son componentes de una arenisca de grano medio con matriz arcillosa ya que los cristales presentan un borde de composición arcillosa, y en b) se exhibe un fragmento de limolita-lutita de color café claro y de arenas de color café claro mal clasificada y soportada con granulometría de fina a gruesa, cuya composición es de color café y matriz soportada (Figura 61).

**Pozo-Z (Intervalo 1270-1275 m)**

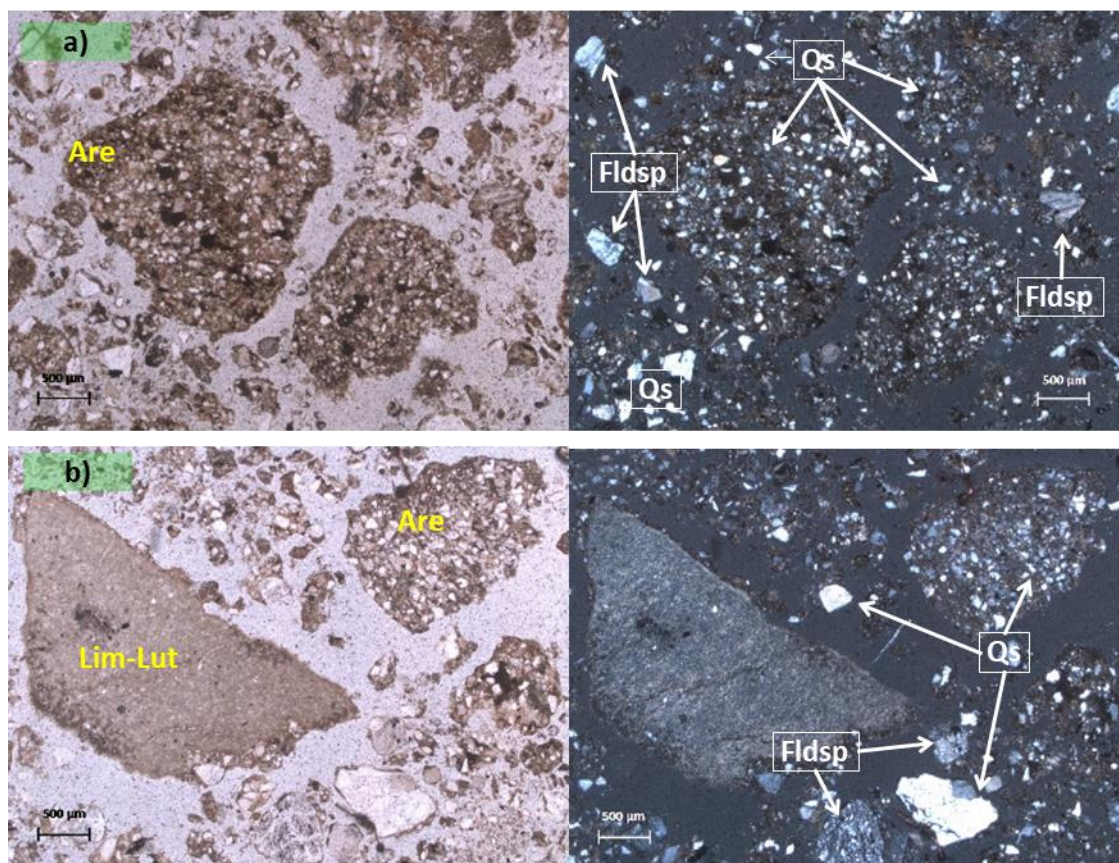


Figura 61. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1270-1275 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lim-Lut= Limolita/Lutita, Qs= Cristal individual de cuarzo, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 1220-1225 m.*

Las fotomicrografías del intervalo 1220-1225m resultado del análisis de petrografía de la muestra de canal exhiben en a) un fragmento de lutita de color café medio con impregnaciones aisladas de hidrocarburos color negro; en b) un fragmento de lutita color café medio en contacto con limolita color café claro cuyos componentes son fragmentos de cristales individuales de cuarzo en una matriz arcillosa color café medio (Figura 62).

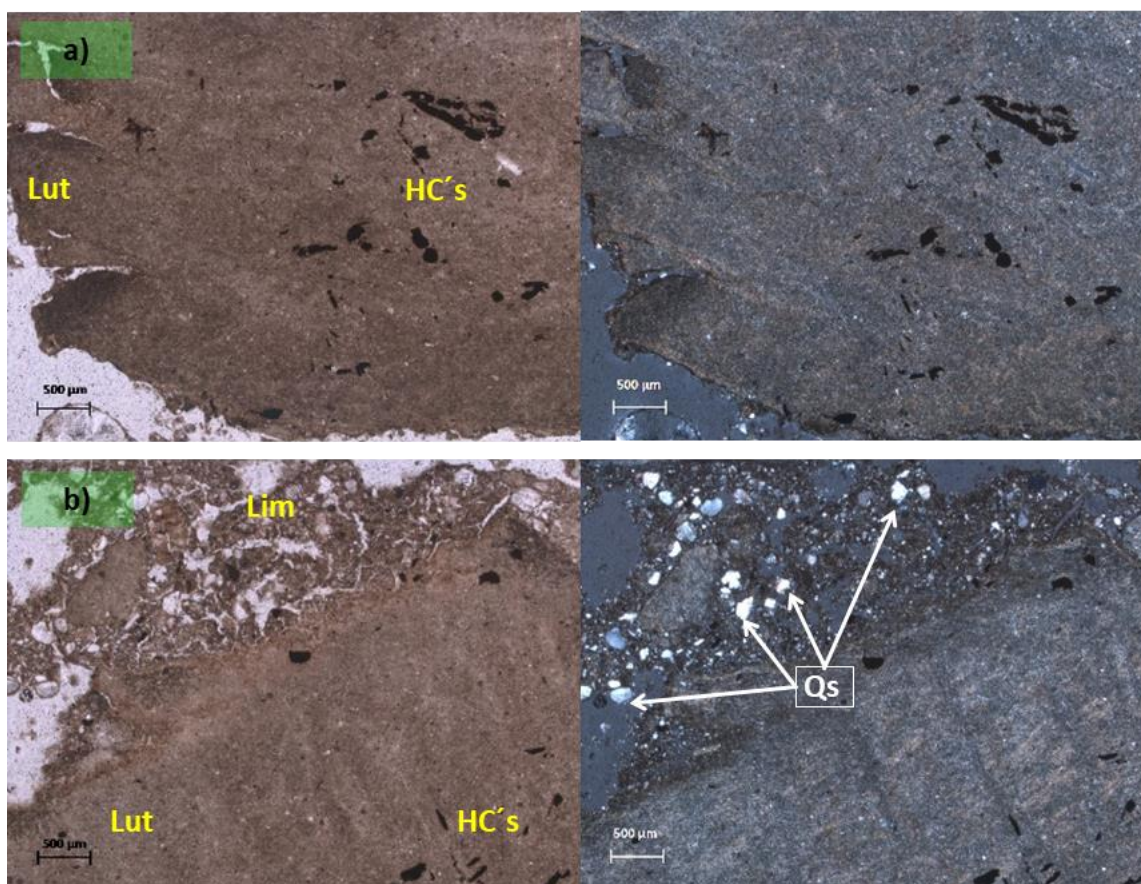
**Pozo-Z (Intervalo 1220-1225 m)**

Figura 62. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1220-1225 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Lut= Lutita, Lim= Limolita, HC's= Hidrocarburos, Qs= Cristal individual de cuarzo. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 1065-1070 m.*

El estudio de petrografía realizado en el intervalo 1065-1070 m permitió observar en las fotomicrografías a) fragmentos de limolita y lutita de color café claro, algunos de los cristales que se observan dentro de la composición de la limolita es cuarzo y materia orgánica en color negro; en las fotomicrografías del inciso b) se exhiben un fragmento de arena mal clasificada con matriz arcillosa color café claro cuyos componentes principales son fragmentos de cristales individuales de cuarzo y feldespato ( ).

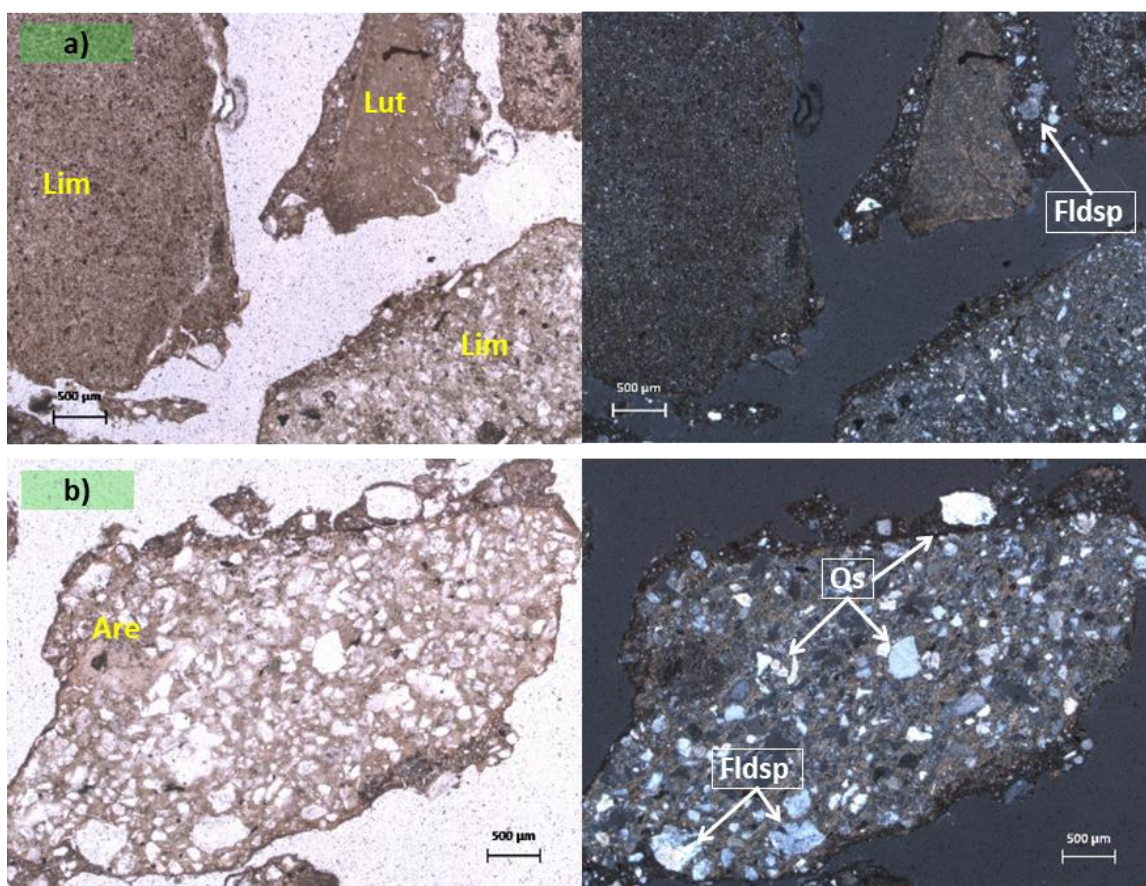
**Pozo-Z (Intervalo 1065-1070 m)**

Figura 63. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1065-1070 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lut= Lutita, Lim= Limolita, Qs= Cristal individual de cuarzo, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 1060-1065 m.*

Las fotomicrografías de la muestra de canal del intervalo 1060-1065 m exhiben en los incisos a) y b) fragmentos de limolita color café claro en donde se observa una alteración color rosado en la muestra con clivaje paralelo, que en luz polarizada se logró definir como mineral calcita, lo que indica alteración por calcitización. Además, se observan impregnaciones de hidrocarburos color café oscuro ().

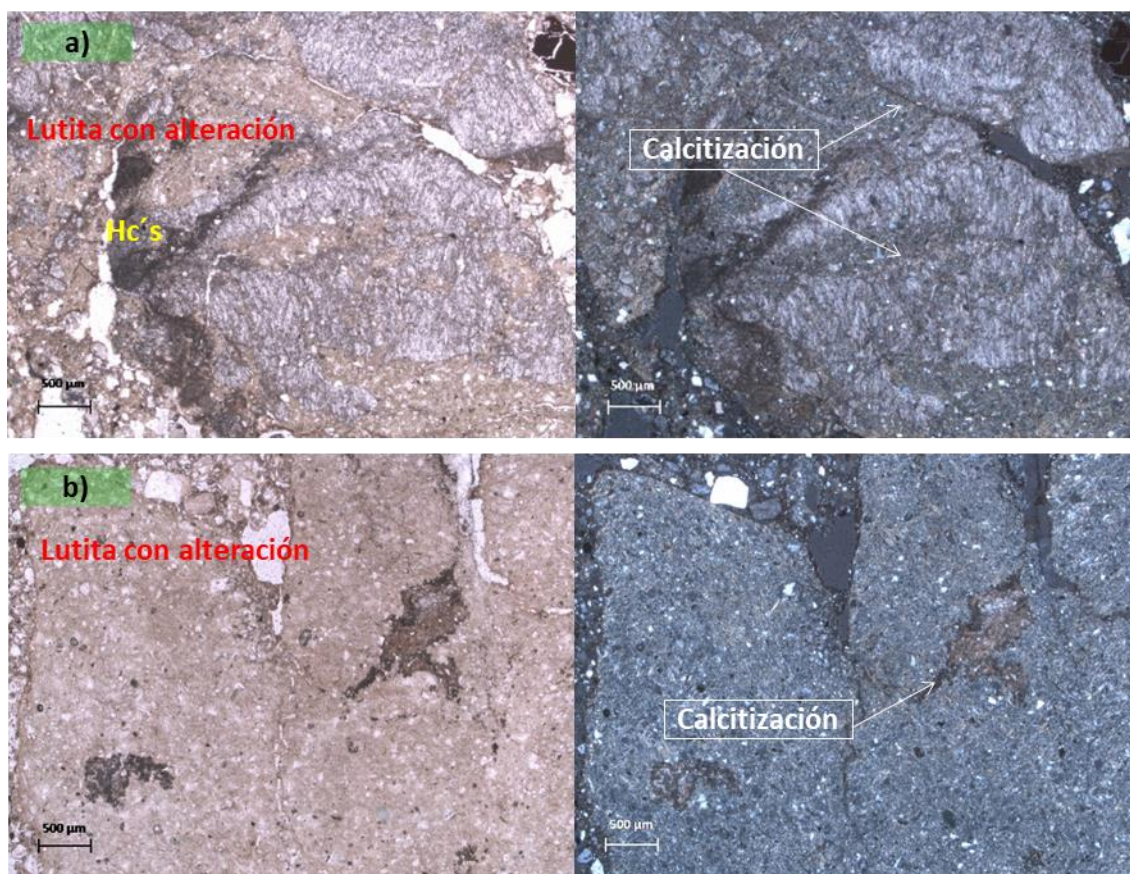
**Pozo-Z (Intervalo 1060-1065 m)**

Figura 64. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1060-1065 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. HC's= hidrocarburos. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 1055-1060 m.*

LA petrografía del intervalo 1055-1060 m muestra en sus fotomicrografías del inciso a) fragmentos de lutita color café claro en contacto con arena mal clasificada de grano fino a medio donde se observan fragmentos de cuarzo policristalino y monocristalino y algunos cristales individuales de feldspatos; en el inciso b) se distingue un fragmento de arenas de grano fino a medio cuya composición es principalmente cristales individuales de cuarzo y plagioclasa en una matriz arcillosa ().

**Pozo-Z ( Intervalo 1055-1060 m)**

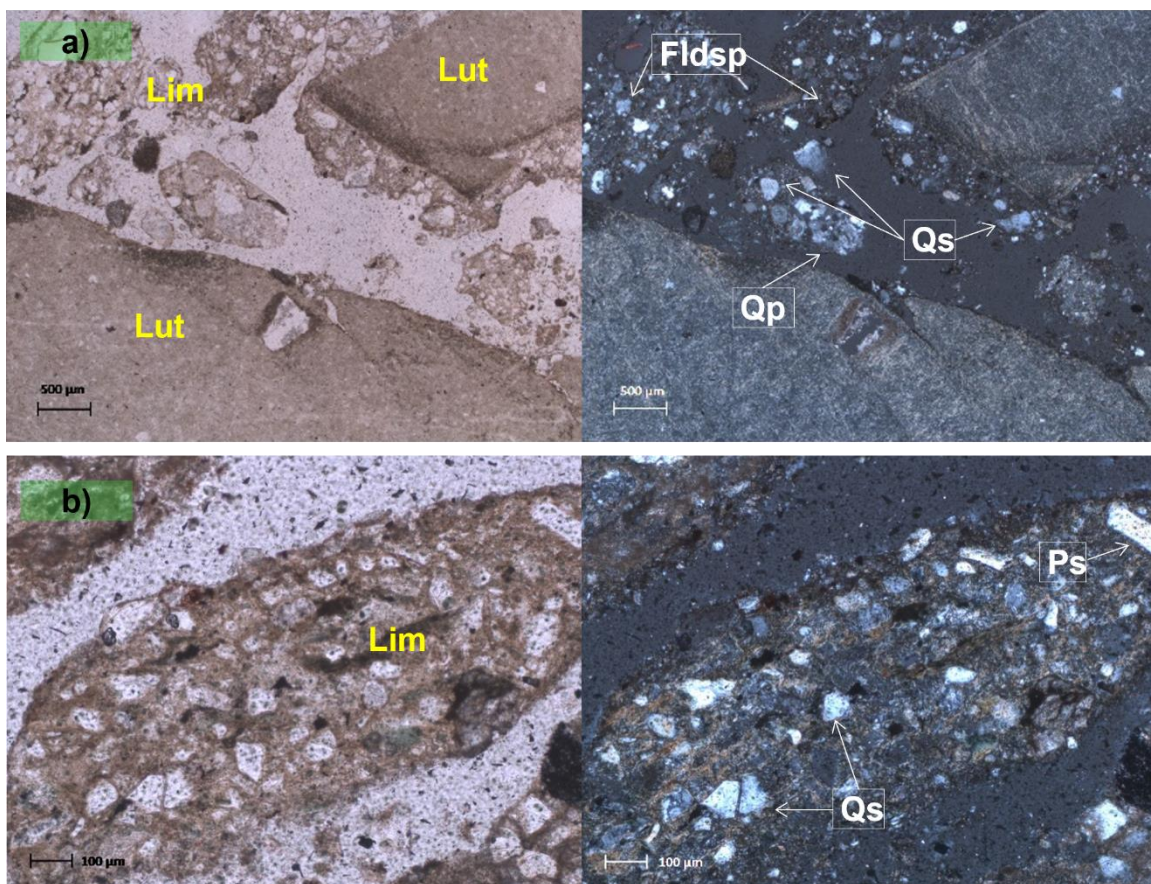


Figura 65. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 1055-1060 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lut= Lutita, Lim= Limolita, Qs= Cristal individual de cuarzo, Qp= Cuarzo policristalino, Fldsp= Feldespato. a) escala a 500 micras, b) escala a 100 micras.

*Pozo Z Intervalo 990-995 m.*

En el intervalo 990-995 m el análisis de petrografía de la muestra de canal exhibe en las fotomicrografías a) fragmentos de limolita color café claro y en b) fragmentos de limolita y lutita de color café claro con cristales diminutos de cuarzo, y en la parte central se distingue una pseudo capa de arena de grano fino compuesta de por cuarzo y matriz arcillosa color café oscura ( ).

**Pozo-Z (Intervalo 990-995 m)**

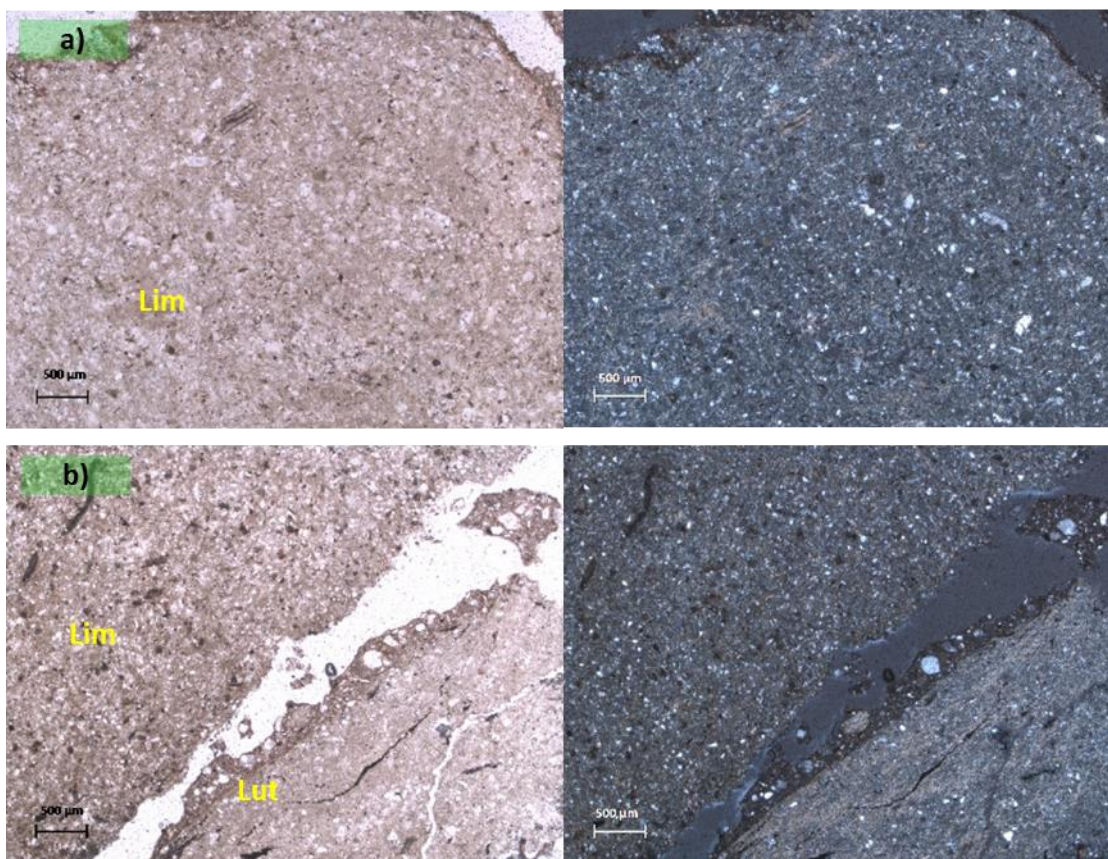


Figura 66. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 990-995 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Lut= Lutita, Lim= Limolita. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 980-985 m.*

El análisis de petrografía realizado a la muestra de canal del intervalo 980-985 m muestra que las fotomicrografías del inciso a) presenta fragmentos de arenas mal clasificadas de grano muy fino a medio, se logra distinguir una matriz arcillosa de color café claro, algunos de los líticos que la conforman son cuarzo y feldespato, en la parte central de esta fotomicrografía se aprecia un lítico volcánico, y en el inciso b) se exhiben dos fragmentos líticos el primero corresponde a una limolita de color café claro donde se alcanzan a percibir fragmentos minerales de cuarzo y el segundo lítico corresponde a arenas mal clasificadas con fragmentos minerales dispersos de grano fino a grueso, compuesta principalmente por cristales individuales de feldespato y cuarzo en una matriz arcillosa de color café medio ().

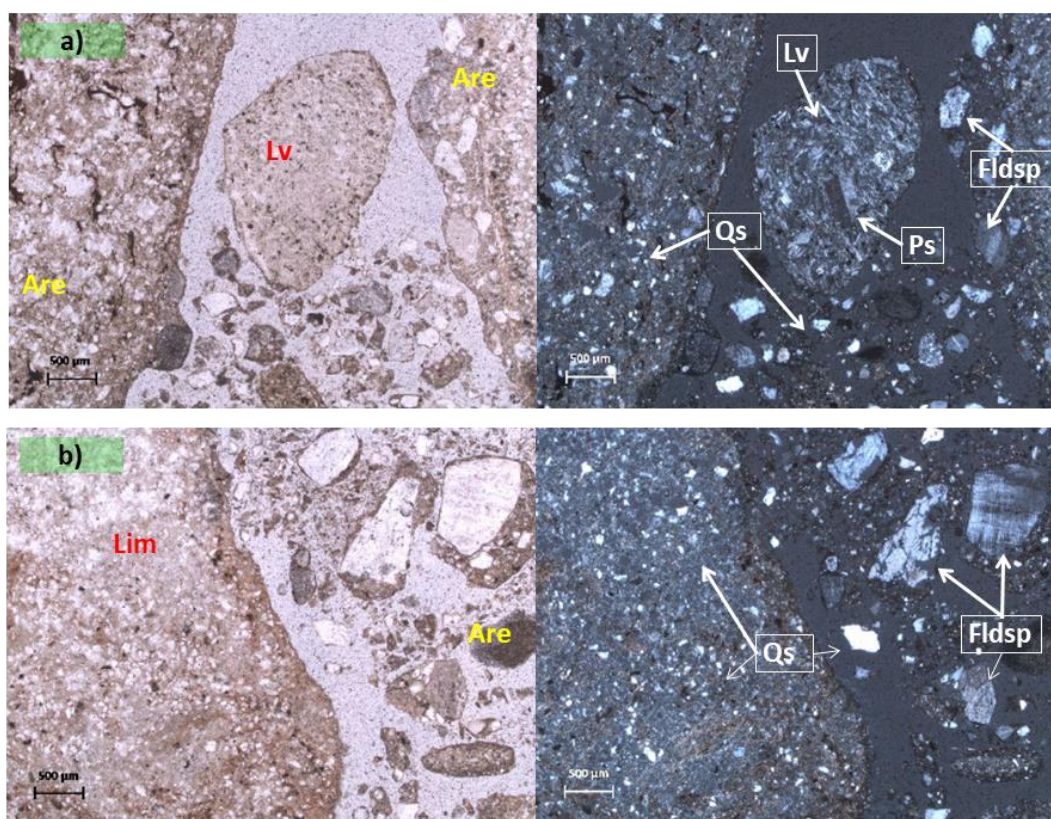
**Pozo-Z (Intervalo 980-985 m)**

Figura 67. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 980-985 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lim= Limolita, Lv= Lítico volcánico, Qs= Cristal individual de cuarzo, Ps= Cristal individual de plagioclasa, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.



*Pozo Z Intervalo 975-980 m.*

El análisis petrográfico realizado en la muestra de canal del intervalo 975-980 m exhibe las fotomicrografías que presentan en a) fragmentos de limolita color café claro a medio y en b) arenas de grano medio a grueso con matriz arcillosa de color medio los cristales que soporta son de cuarzo monocristalino y policristalino y feldespato ( ).

**Pozo-Z (Intervalo 975-980 m)**

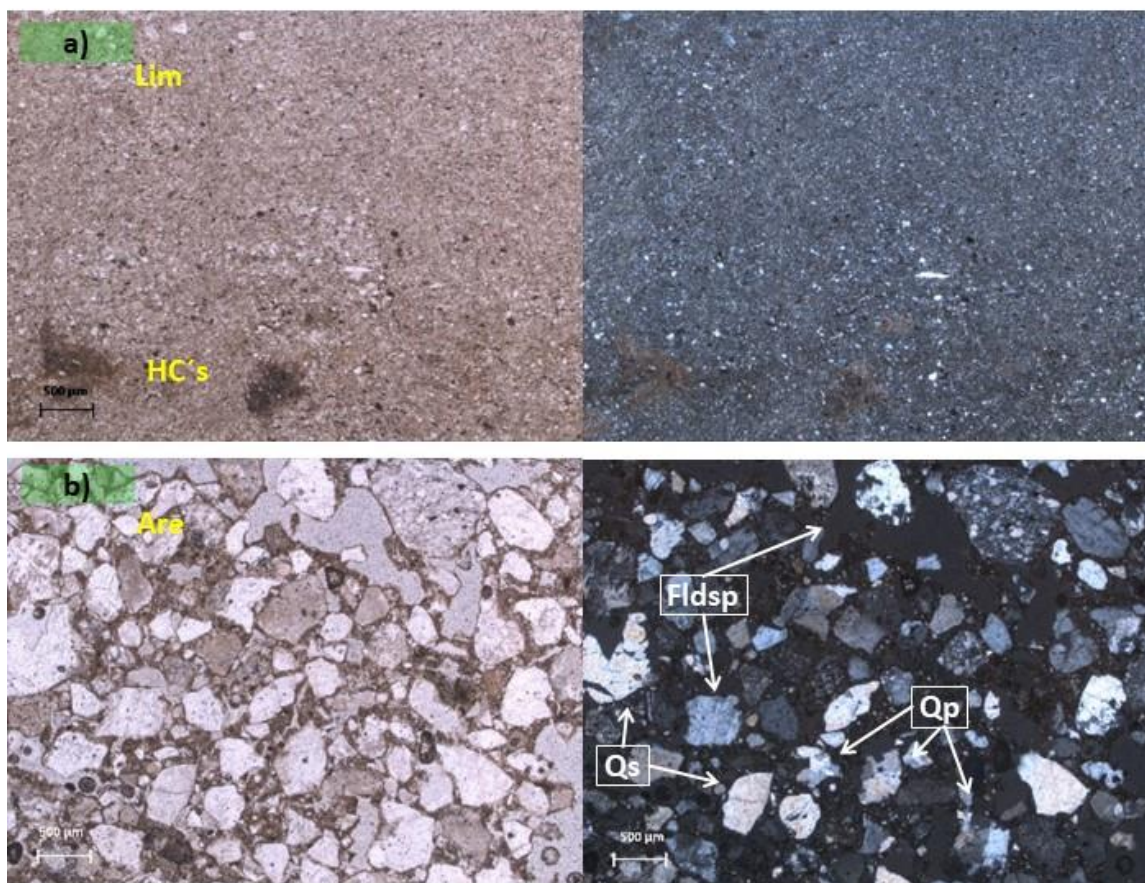


Figura 68. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 975-980 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lim= Limolita, HC's= Hidrocarburos, Qs= Cristal individual de cuarzo, Qp= Cuarzo policristalino, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 940-945 m.*

En el intervalo 940-945 m las fotomicrografías del análisis de petrografía de las muestras de canal exhiben en a) fragmentos cristalinos de cuarzo monocristalino y policristalino, feldespato y plagioclasa de tamaño de granulometría correspondiente a arenas finas y medias con restos de lo que parece una matriz arcillosa observada en los bordes de los minerales, y en b) se aprecian fragmentos de cristales individuales y policristalinos de cuarzo, además de cristales individuales de feldespato y plagioclasa del tamaño de las arenas finas a medias en la escala de granulometría, con matriz arcillosa en algunos de los bordes de los cristales ().

**Pozo-Z (Intervalo 940-945 m)**

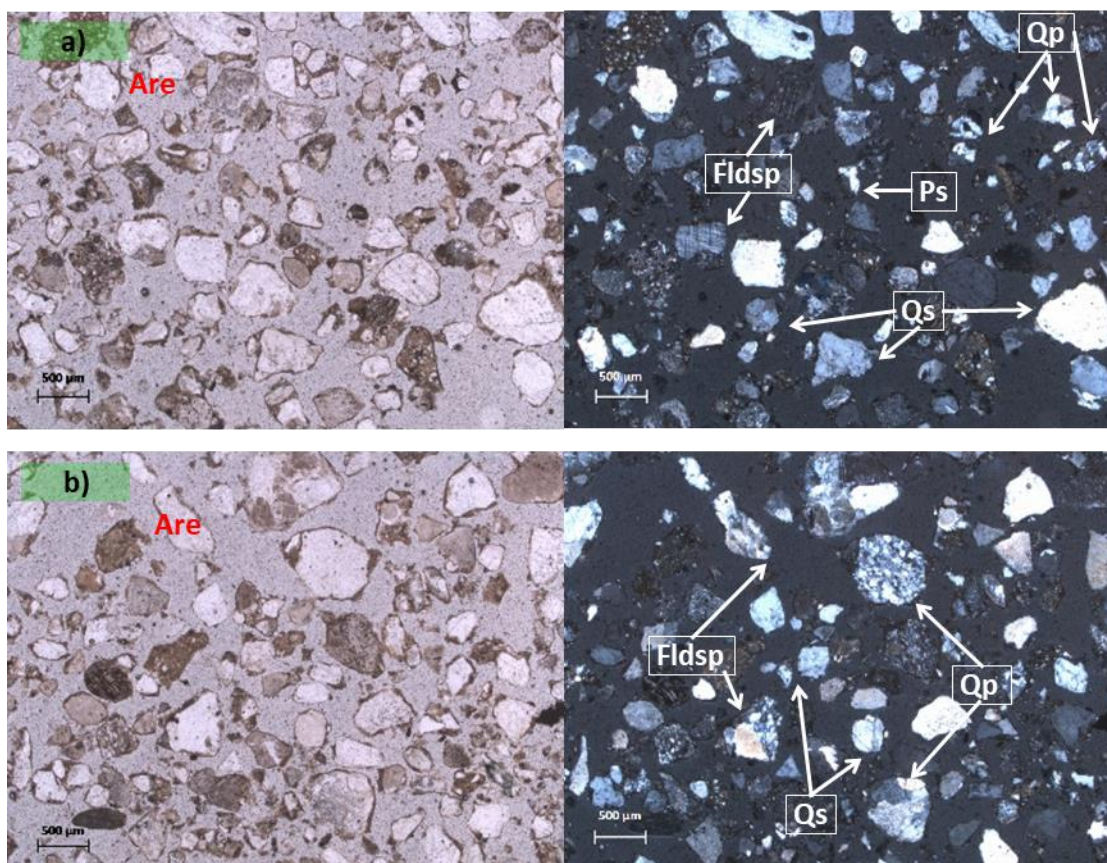


Figura 69. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 940-945m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Qs= Cristal individual de cuarzo, Qp= Cuarzo policristalino, Ps= Cristal individual de plagioclasa, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 925-930 m.*

En el intervalo 925-930 m se realizó la petrografía de las muestras de canal y como resultado se obtuvieron las fotomicrografías que muestran en a) fragmentos de limolita color café medio a oscuro y de arenas mal clasificadas con una matriz arcillosa de color café medio compuesta por cuarzo y feldespato, y en b) se observan fragmentos de limolita color café claro en luz paralela y fragmentos de arenas de grano muy fino de color café claro, en la fotomicrografía de luz polarizada se exhibe el contacto de esta arenisca con los fragmentos de limolita, compuesta principalmente por cuarzo, feldespato y plagioclasas ( ).

**Pozo-Z (Intervalo 925-930 m)**

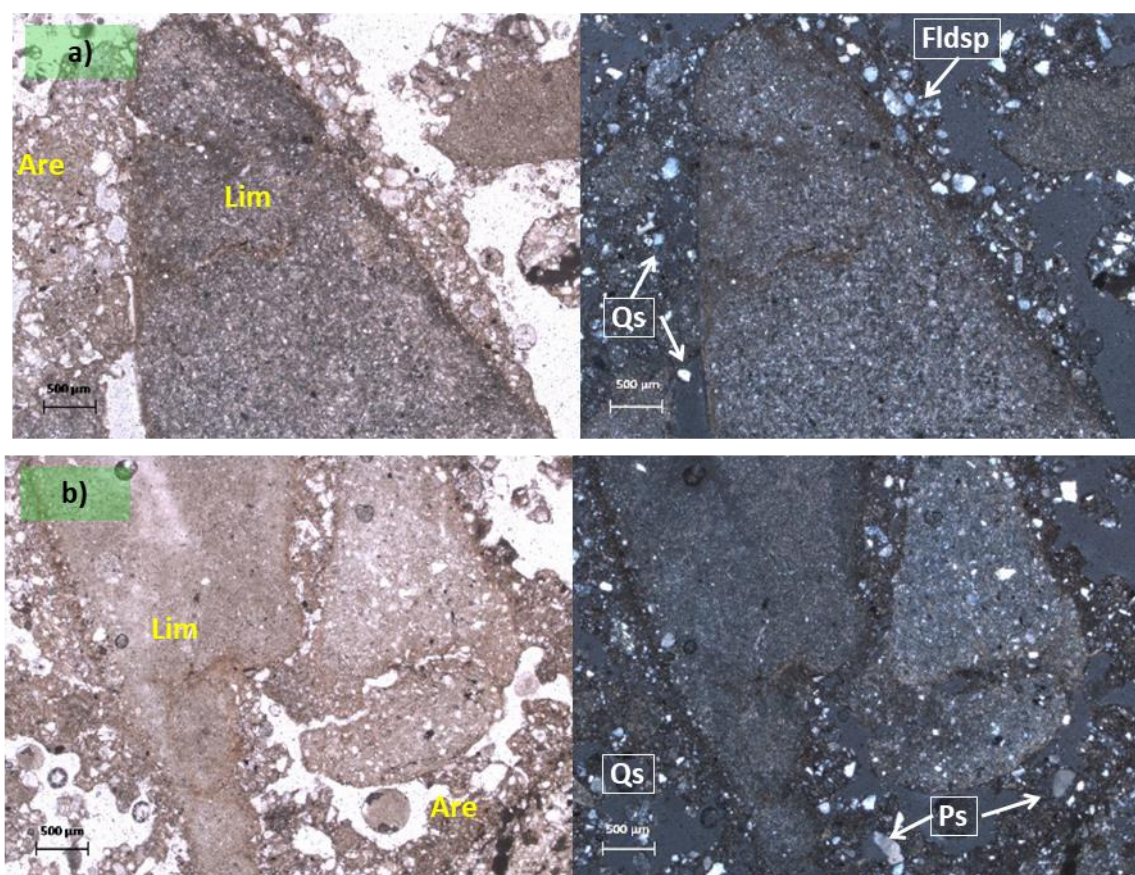


Figura 70. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 925-930 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lim= Limolita, Qs= Cristal individual de cuarzo, Ps= Cristal individual de plagioclasa, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 920-925 m.*

La petrografía del intervalo 920-925 m exhibe fotomicrografías que presentan en a) fragmentos de una limolita de color café medio con presencia de cristales individuales de feldespato y escasas impregnaciones de hidrocarburos en color café oscuro, en las fotomicrografías del inciso b), se observan fragmentos de limolita color café medio, en contacto con arenas mal clasificadas de grano muy fino a medio con una matriz arcillosa color café, compuesta por fragmentos de cuarzo y feldespato principalmente y un lítico sedimentario de limolita de color café oscuro ().

**Pozo-Z (Intervalo 920-925 m)**

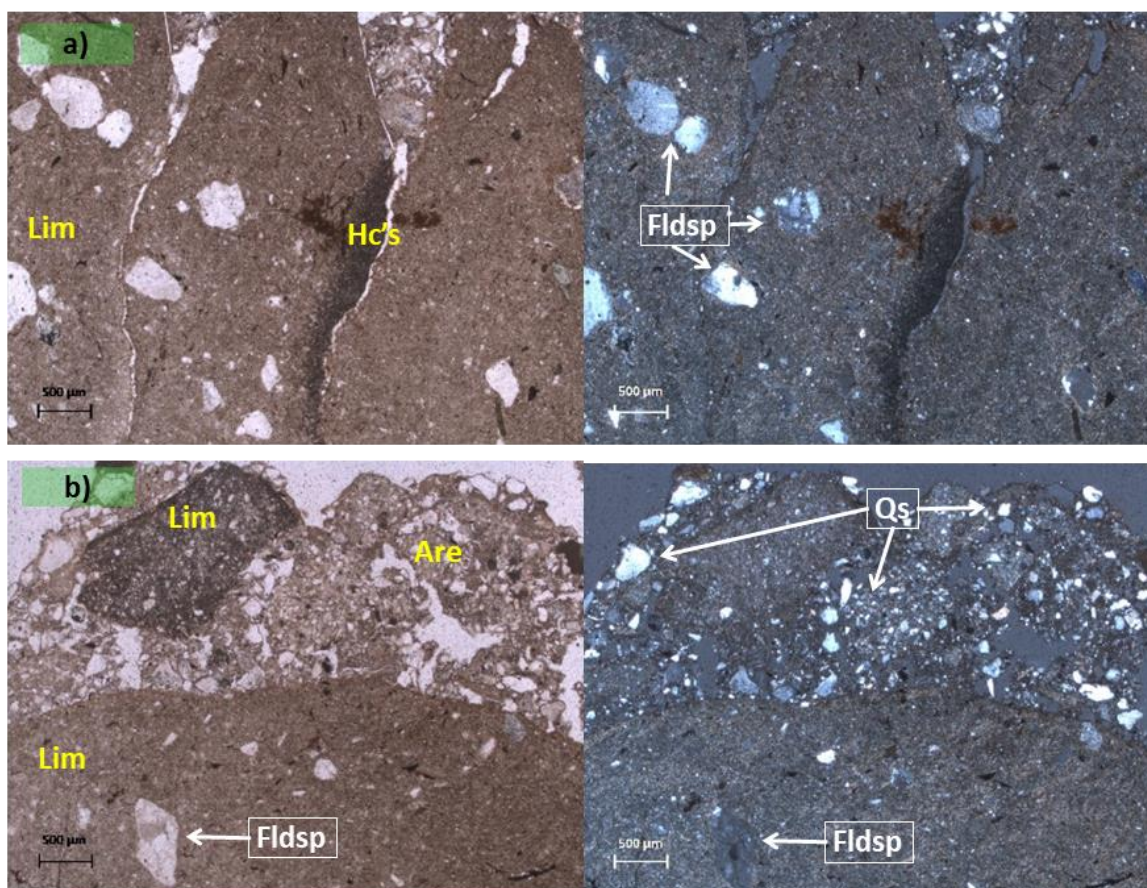


Figura 71. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 920-925 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lim= Limolita, HC's= Hidrocarburos, Qs= Cristal individual de cuarzo, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 855-860 m.*

En el intervalo 855-860 m, la petrografía presenta en las fotomicrografías en el inciso a) fragmentos de limolita color café medio con algunas impregnaciones de hidrocarburo y fragmentos de tamaño medio de cuarzo, y en el b) un fragmento de limolita de color café claro donde se observan algunos fragmentos de cuarzo dentro del clasto y algunos más fuera del mismo asumiendo que estos se tratan de fragmentos de arenas de grano medio dentro del intervalo muestreado ( ).

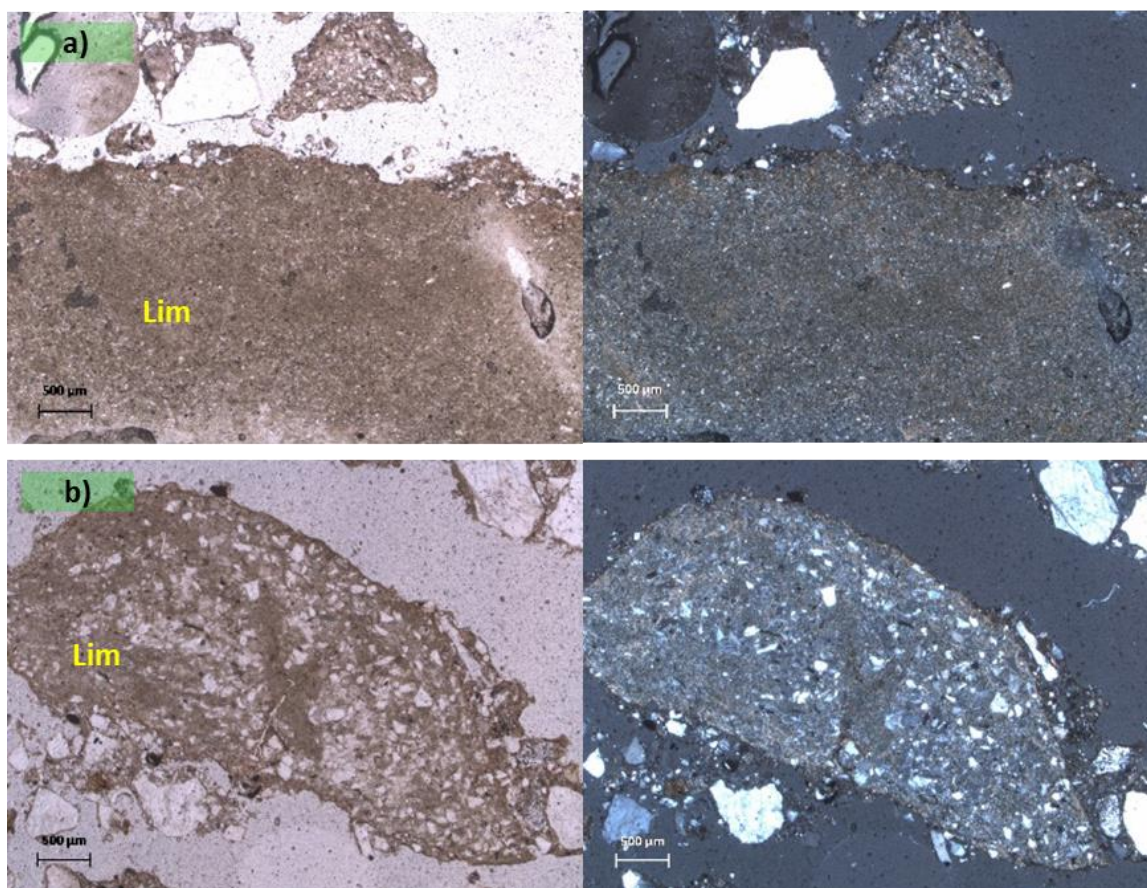
**Pozo-Z (Intervalo 855-860 m)**

Figura 72. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 855-860 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Lim= Limolita. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 830-835 m.*

La petrografía del intervalo 830-835 m exhibe en las fotomicrografías a) un fragmento de limolita de color café claro con algunos fragmentos diminutos de cuarzo esta litología presenta alineaciones de 2mm de espesor; en b) fragmento de limolita color café claro a medio con impregnaciones de hidrocarburos de color café oscuro ( ).

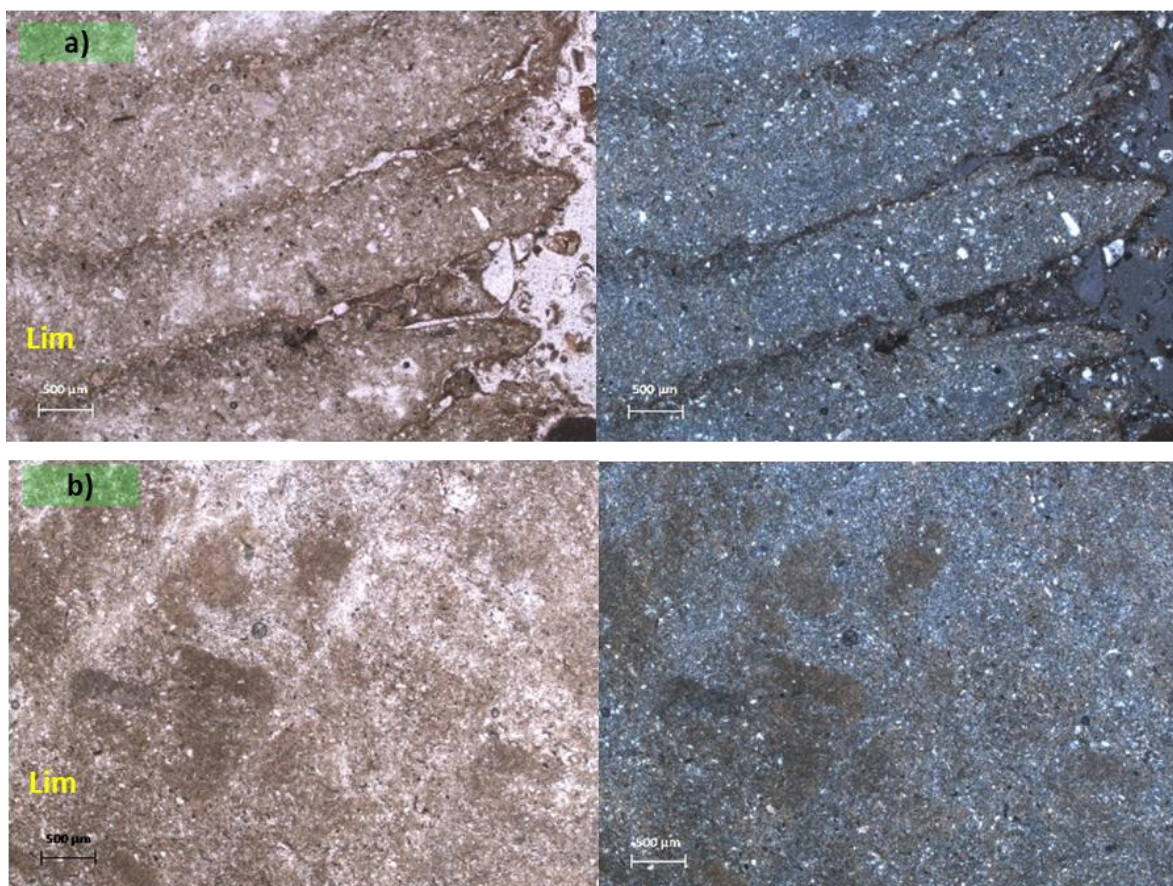
**Pozo-Z (Intervalo 830-835 m)**

Figura 73. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 830-835 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Lim= Limolita. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 770-775 m.*

En el intervalo 770-775 m, la petrografía presenta en a) fragmentos de limolita con pequeños lentes de arenas de color café de grano fino matriz soportada los cristales de estos lentes corresponden a diminutos fragmentos de cuarzo y feldespato, y en f) fragmento de lutita de color café claro a medio que está en contacto con arenas de granulometría muy fina a fina con compuesta por cristales de cuarzo y feldespato con matriz arcillosa color café claro a medio ( ).

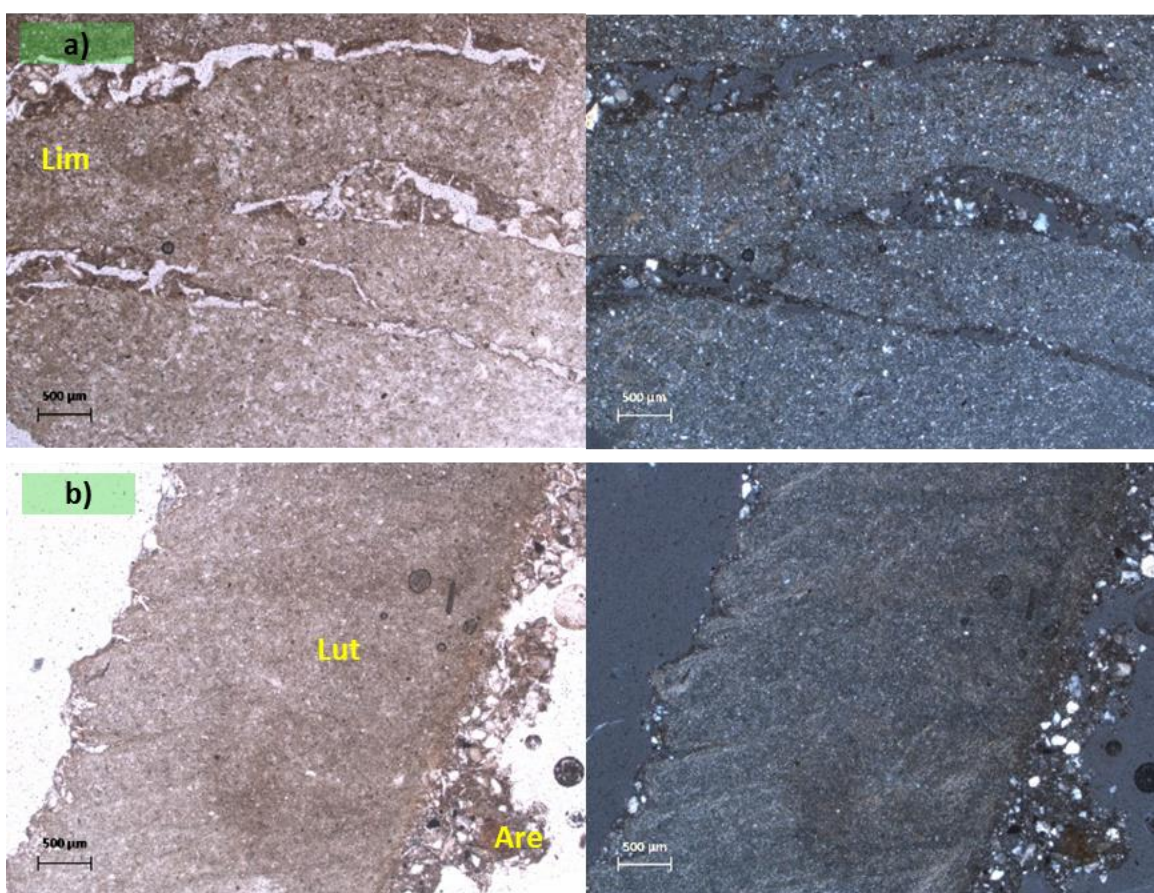
**Pozo-Z (Intervalo 770-775 m)**

Figura 74. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 770-775 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Lut= Lutitta, Lim= Limolita, Are= Arenisca. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 750-755m.*

La petrografía del intervalo 750-755 m, incluye limolita y arenisca; se observa en el inciso a) de la , arenas de color café claro mal clasificada con clastos que van de muy finos a gruesos y su composición es principalmente cristales de feldespato, cuarzo monocristalino y plagioclasas; la matriz de estos fragmentos es arcillosa. En el inciso b), se observan arenas de color café claro mal clasificada con granos medios y gruesos, compuesta por cuarzo monocristalino y feldespatos que en algunas ocasiones se ven alterados por arcillas, la matriz es arcillosa y solo se observada en una mínima cantidad de este clasto.

**Pozo-Z (Intervalo 750-755 m)**

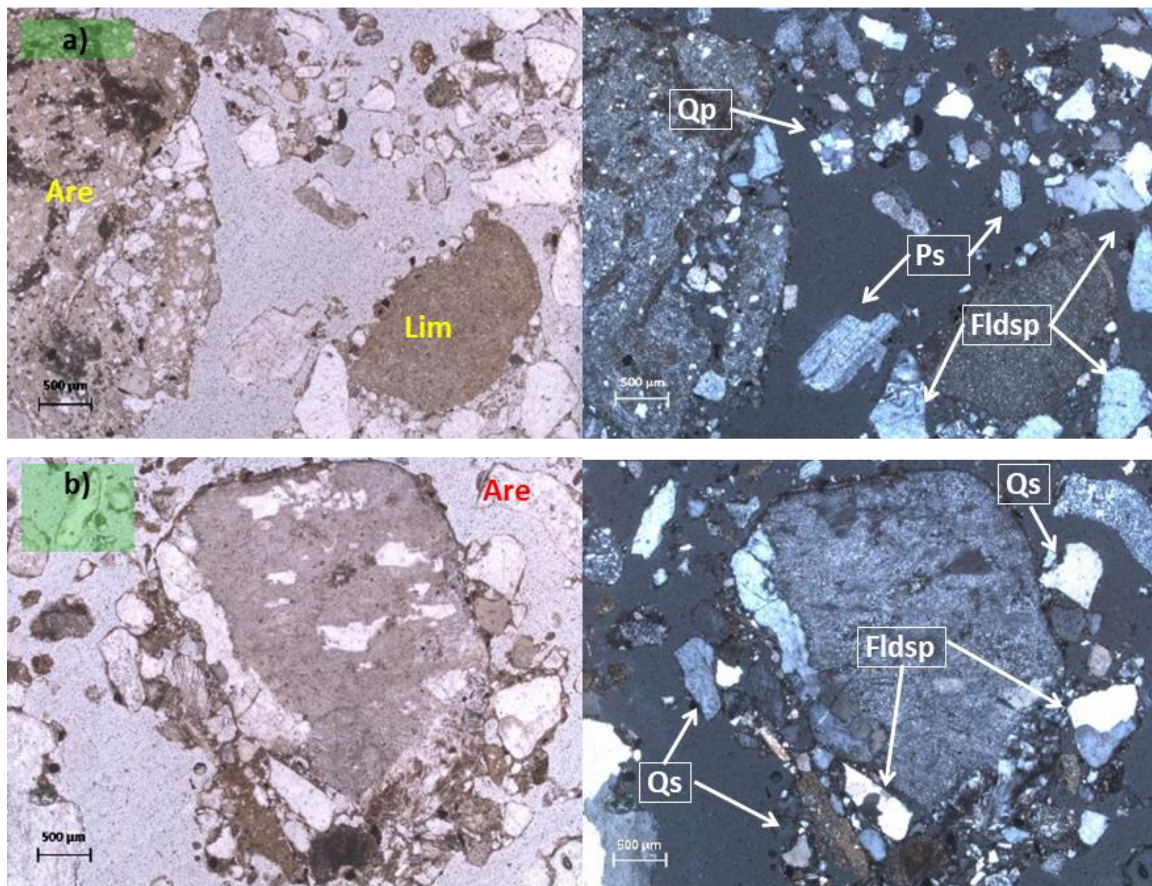


Figura 75. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 750-755 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lim= Limolita, Qs= Cristal individual de cuarzo, Qp= Cuarzo policristalino, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.



*Pozo Z Intervalo 640-645m.*

En el intervalo 640-645 m la petrografía expone en a) clastos de arenas mal clasificadas de grano fino a grueso donde se logra distinguir una matriz arcillosa de color café claro, cuyos minerales que la conforman son cuarzo, feldespato y plagioclasa, así como de líticos sedimentarios de limolita que en algunas ocasiones se comporta como pseudomatriz; y en b) fragmentos de limolita y arenisca mal clasificadas de grano fino a medio cuyos componentes son principalmente cuarzo monocristalino (Qs) y policristalino (Qp), feldespatos y plagioclasas y en el borde de algunos de estos cristales se aprecian relictos de una matriz arcillosa color café medio ( ).

**Pozo-Z ( Intervalo 640-645 m)**

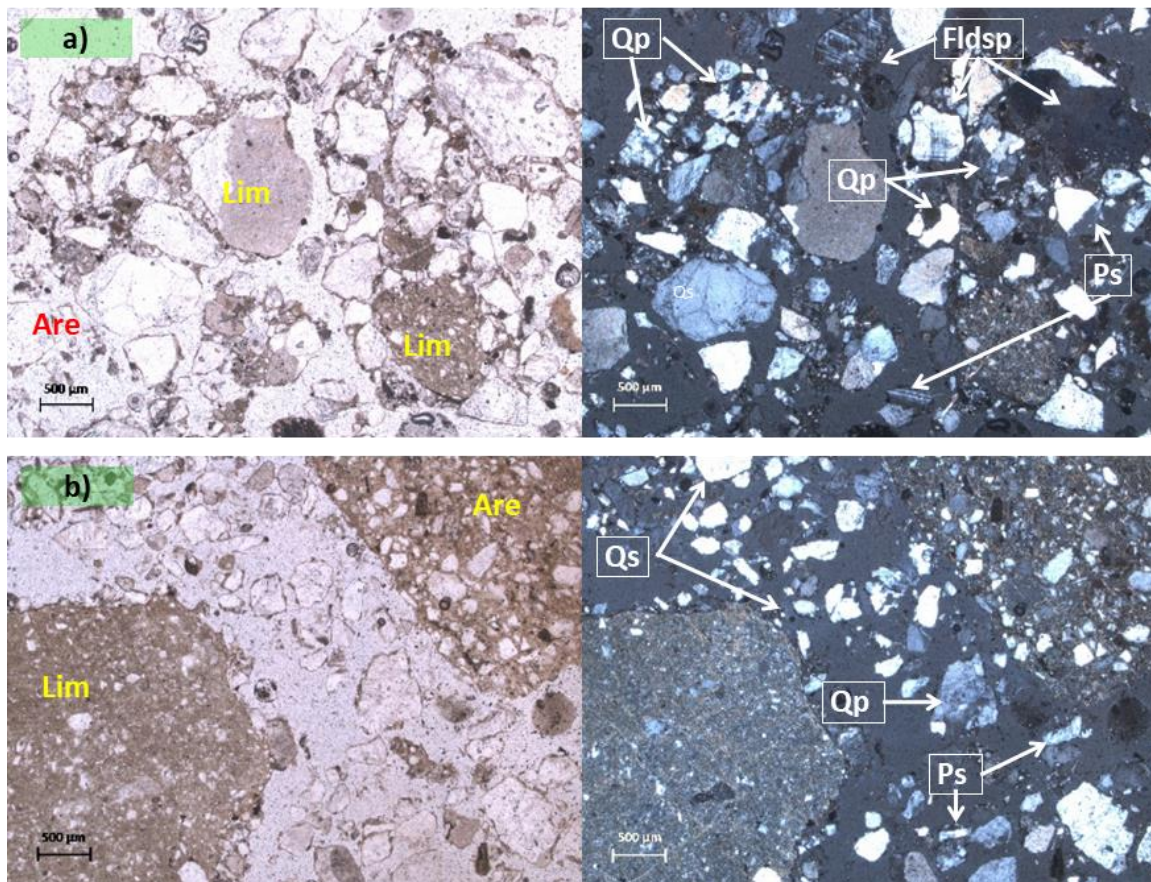


Figura 76 Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 640-645 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lim= Limolita, Qs= Cristal individual de cuarzo, Qp= Cuarzo policristalino, Ps= Cristal individual de plagioclasa, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

*Pozo Z Intervalo 630-635m.*

La petrografía realizada en la muestra de canal de este intervalo presenta en la Figura 77, en el inciso a) fragmentos de limolita color café claro-amarillento; y en b) fragmento de lutita de color café claro en contacto con arenas de grano fino a medio mal clasificada. Los clastos que se observan como parte de la composición de las arenas son fragmentos de feldespato (Fldsp) y cuarzo (Qs), con presencia de una matriz arcillosa de color café claro.

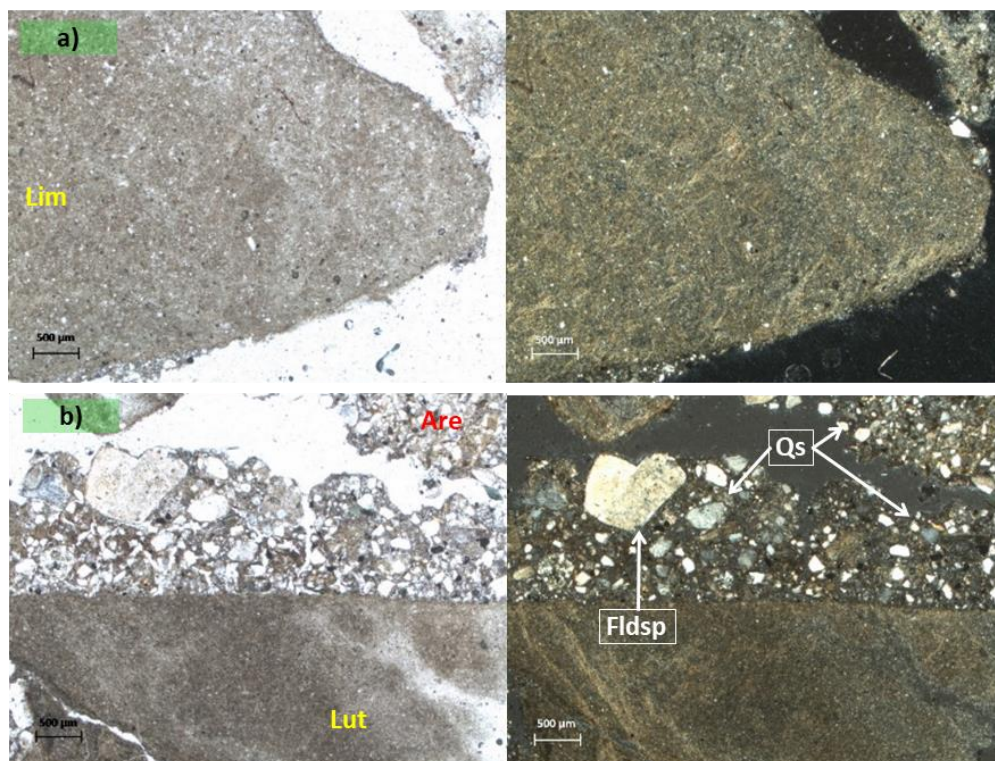
**Pozo-Z (Intervalo 630-635 m)**

Figura 77. Fotomicrografías de muestra de canal del intervalo 630-635 m, en microscopio petrográfico en luz paralela y luz polarizada. Are= Arenisca, Lim= Limolita, Lut= Lutita, Qs= Cristal individual de cuarzo, Fldsp= Feldespato. Escala a 500 micras.

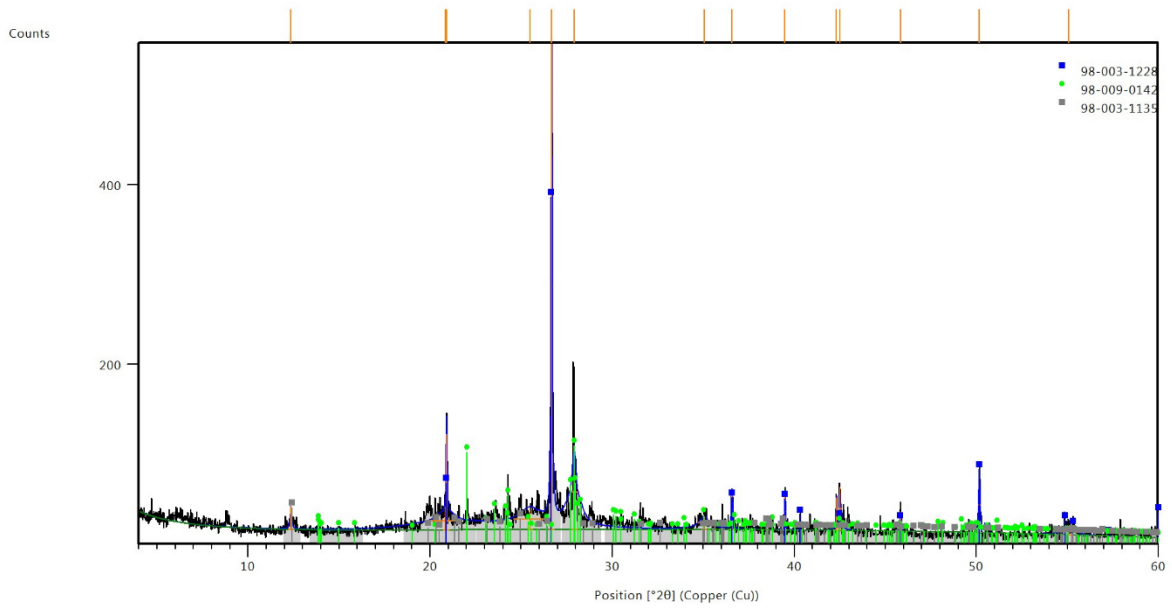
## Apéndice II Resultados de difracción de rayos X de muestras de canal del Pozo-Z

Este anexo contiene los resultados del análisis de difracción de rayos X expresados en porcentaje y los difractogramas de las 19 muestras de canal del Pozo Z.

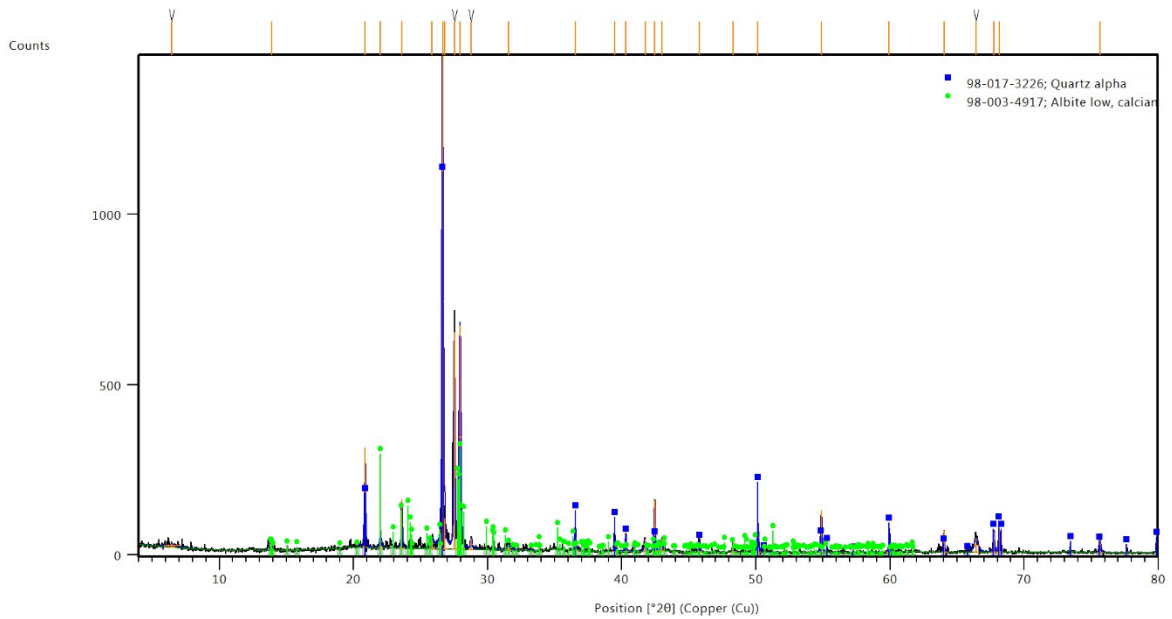
Tabla 6 Resultados del análisis de difracción de rayos X de las 19 muestras de canal del Pozo-Z expresados en porcentaje.

Profundidad CIMA	Cuarzo	Feldespatos (Na, K, Ca)	Arcilla	Calcita	Calcopirita	Barita
630-635 m	33	58	9			
640-645 m	43	57				
750-755 m	82			12		6
770-775 m	39		61			
830-835 m	40	50	10			
855-860 m	91					9
920-925 m	45	28	23			4
925-930 m	30.7	30.7	30.7			7.9
940-945 m	30	68				2
975-980 m	54	37				9
980-985 m	45	35	6	8		6
990-995 m	43	50	7			
1055-1060 m	39	42	10			9
1060-1065 m	27	28	39			6
1065-1070 m	56	25	14			5
1220-1225 m	42		51			7
1270-1275 m	16	63	19			2
1280-1285 m	30	64			1	5
1295-1300 m	89				2	9

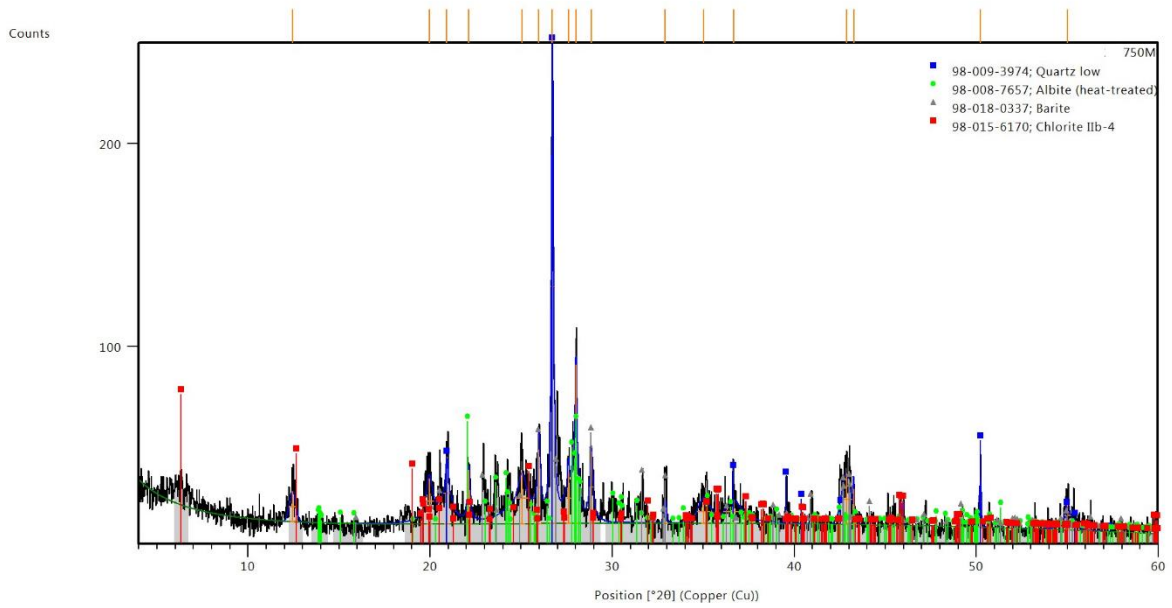
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 630-635 m del Pozo Z.*



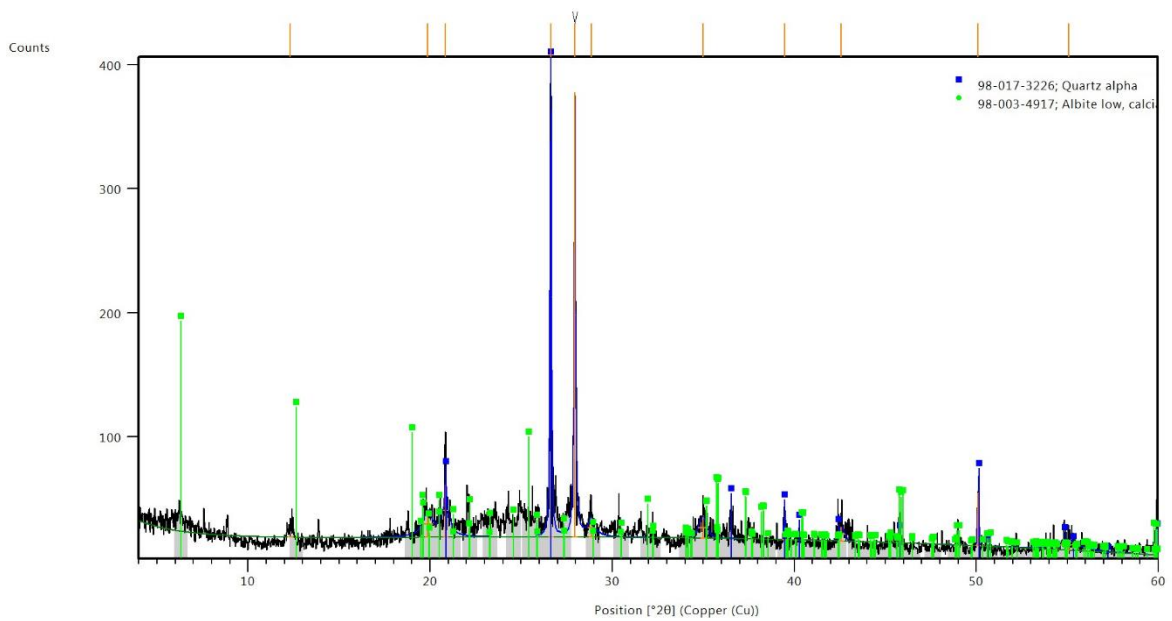
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 640-645m del Pozo Z.*



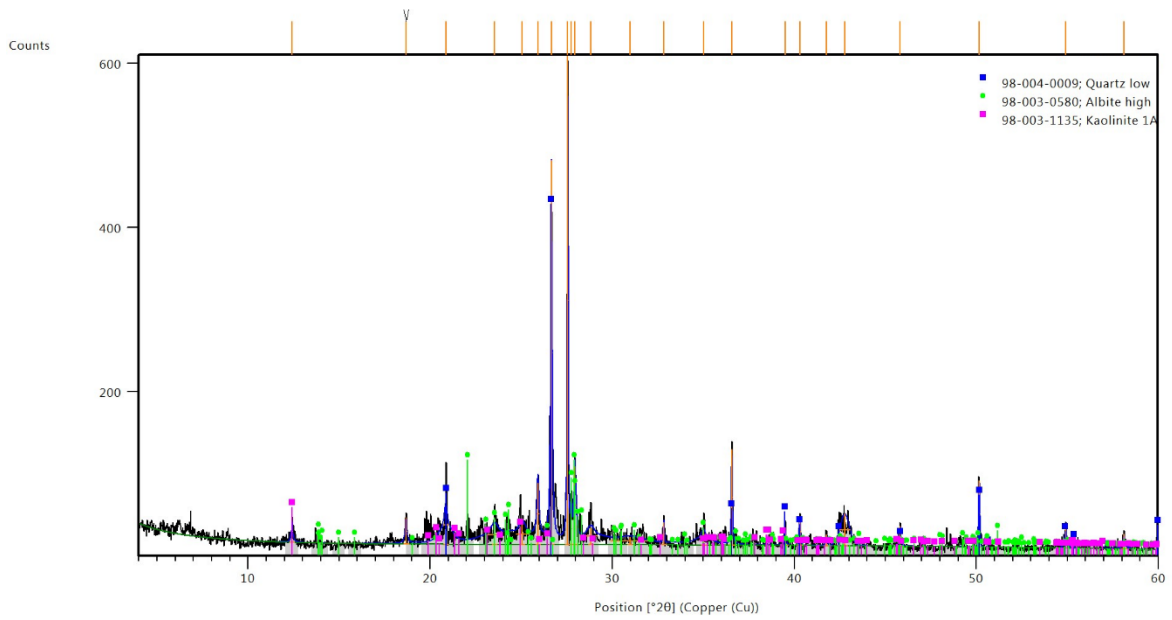
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 750-755m del Pozo Z.*



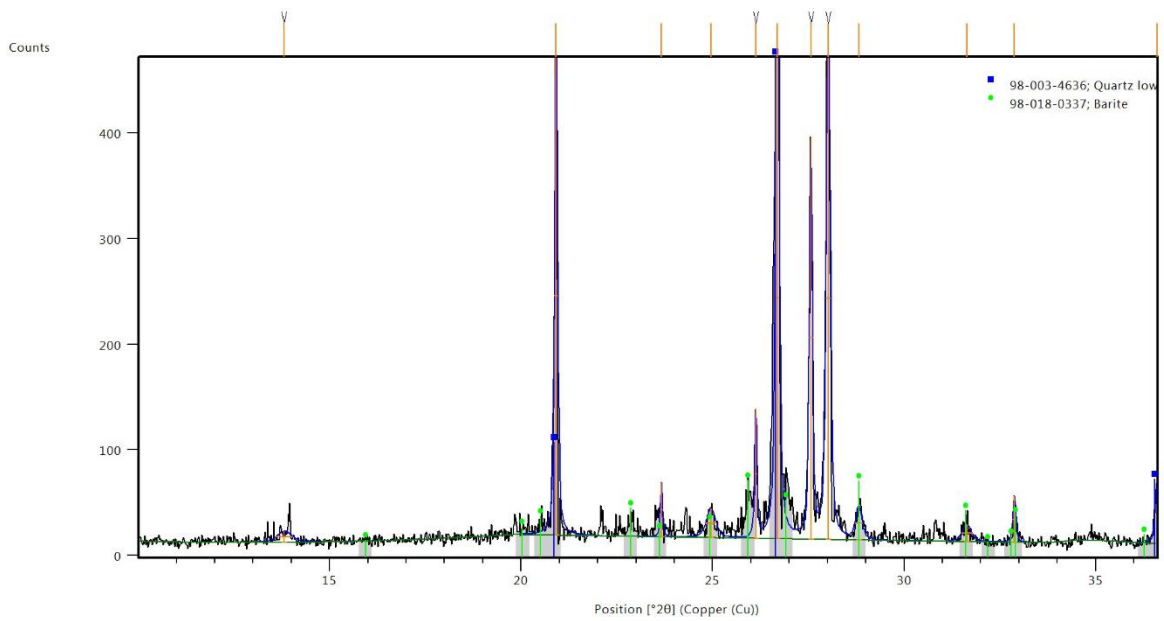
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 770-775 m del Pozo Z.*



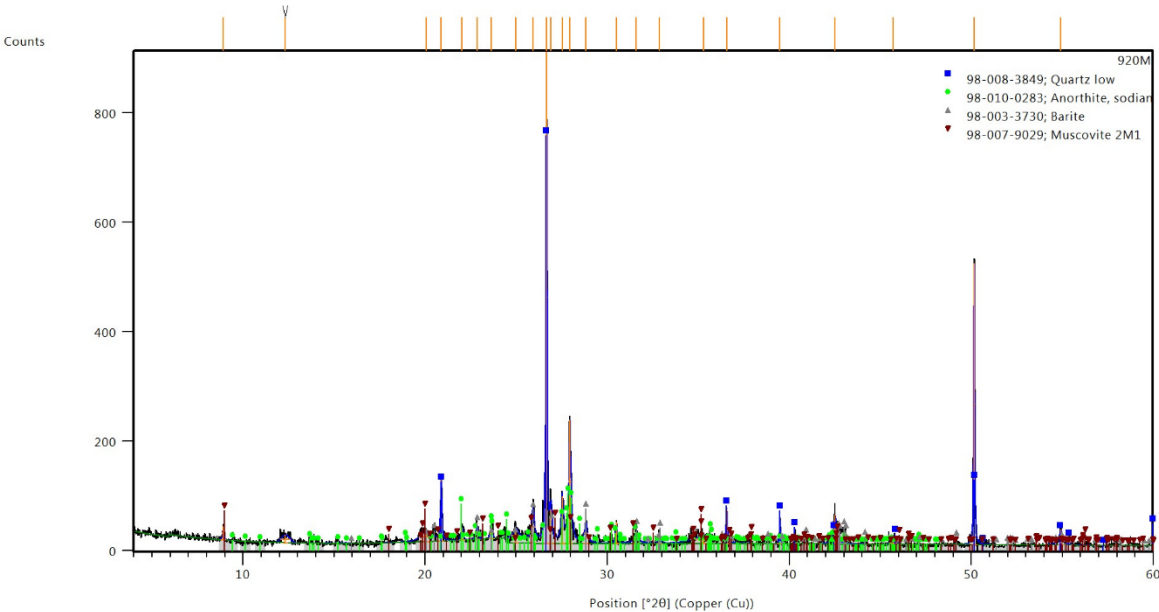
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 830-835 m del Pozo Z.*



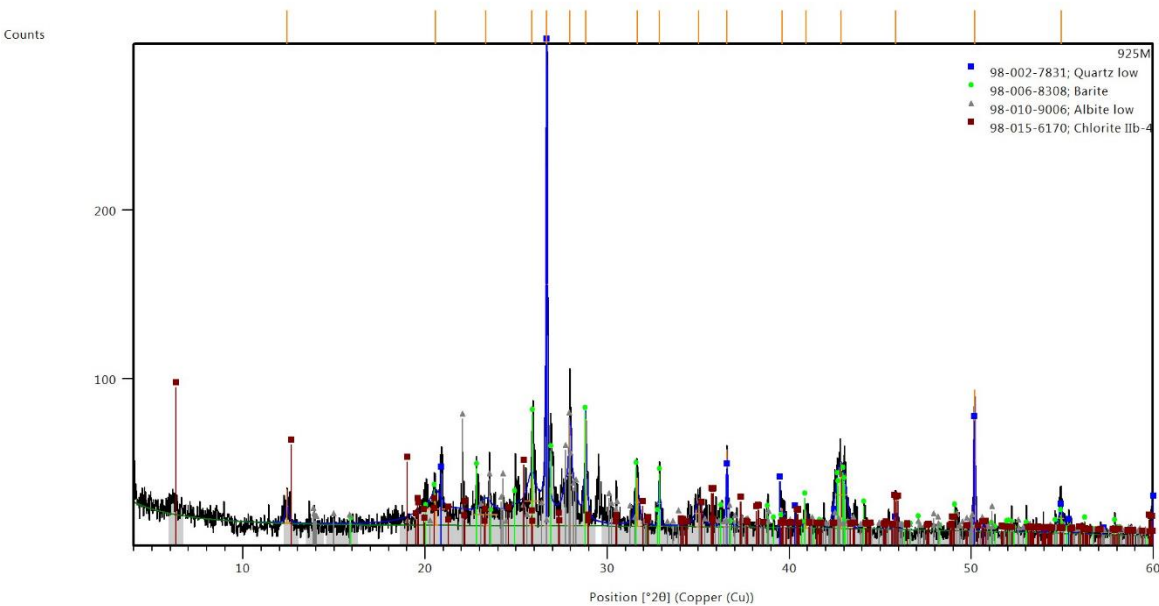
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 855-860 m del Pozo Z.*



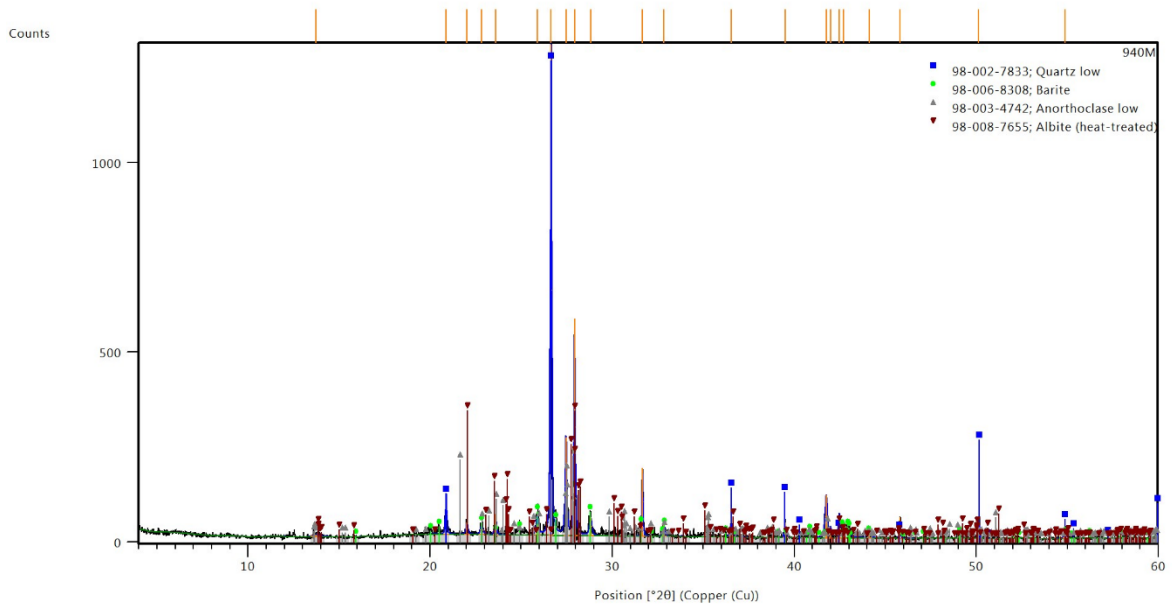
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 920-925 m del Pozo Z.



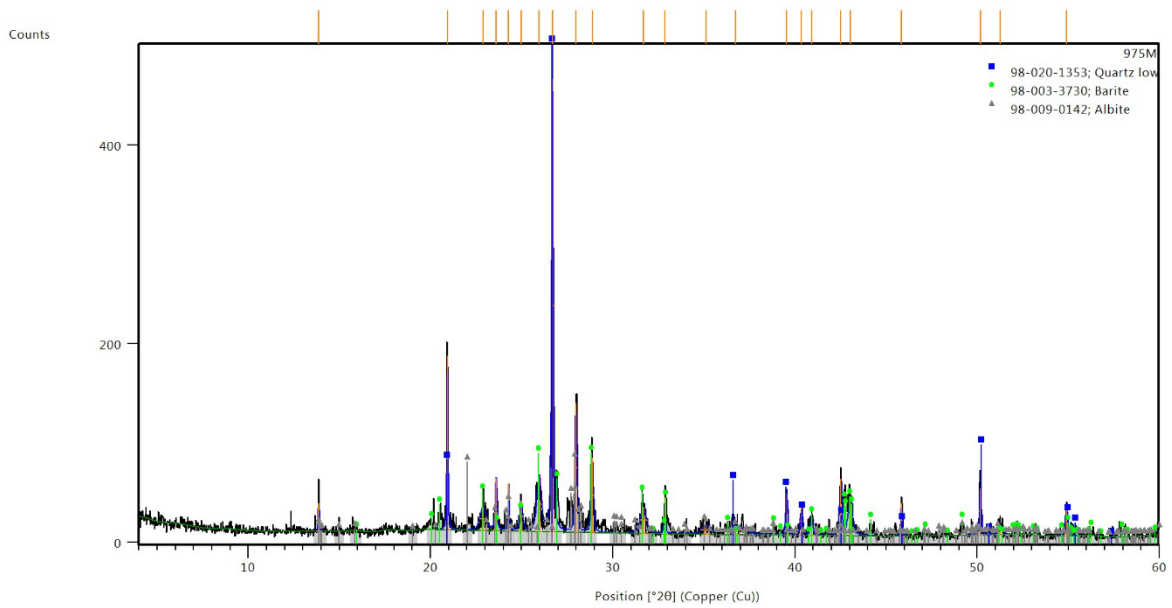
Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 925-930 m del Pozo Z.



*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 940-945 m del Pozo Z.*

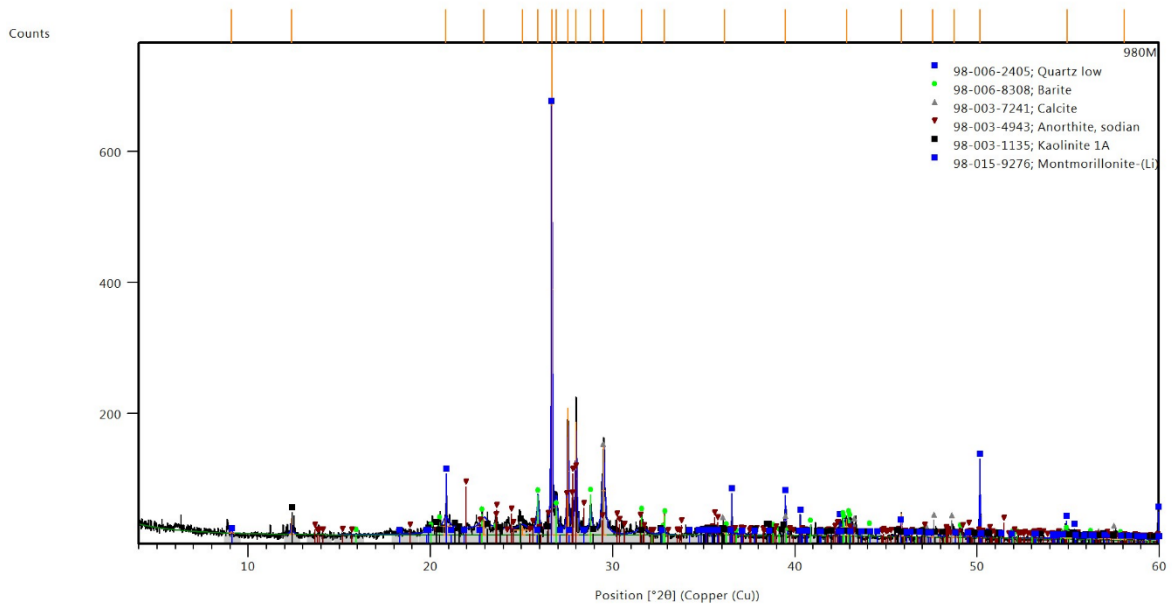


*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 975-980 m del Pozo Z.*

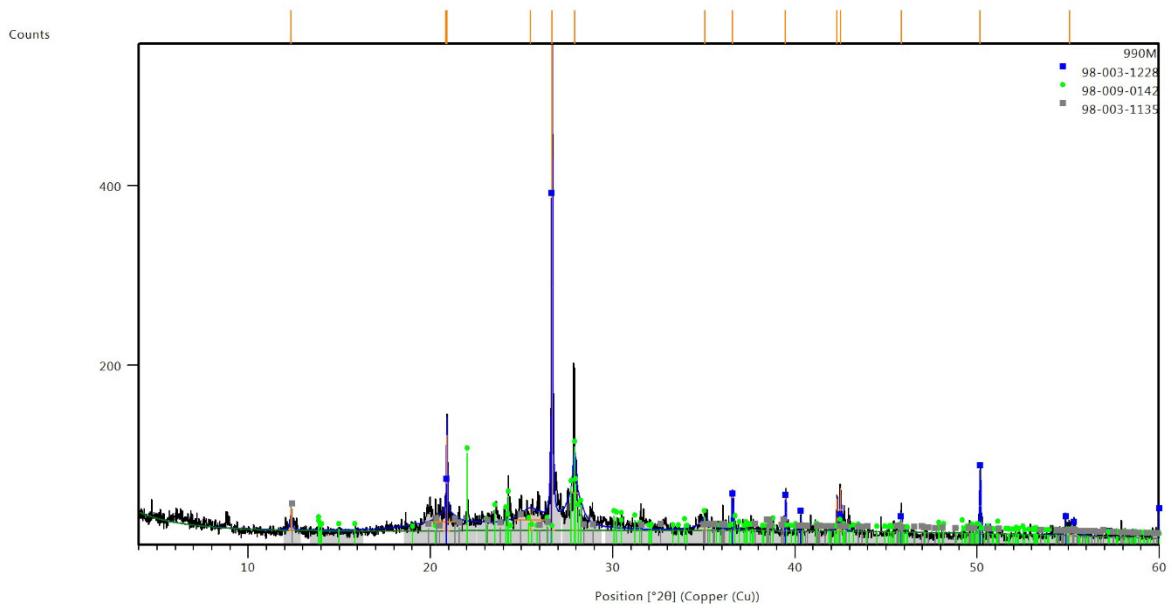




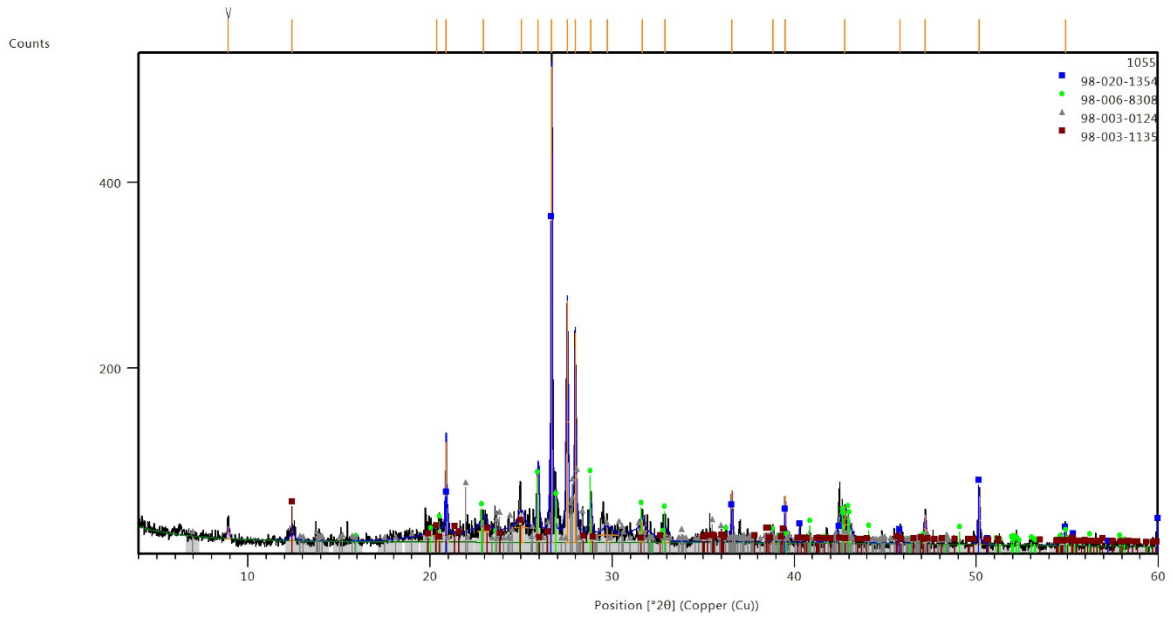
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 980-985 m del Pozo Z.*



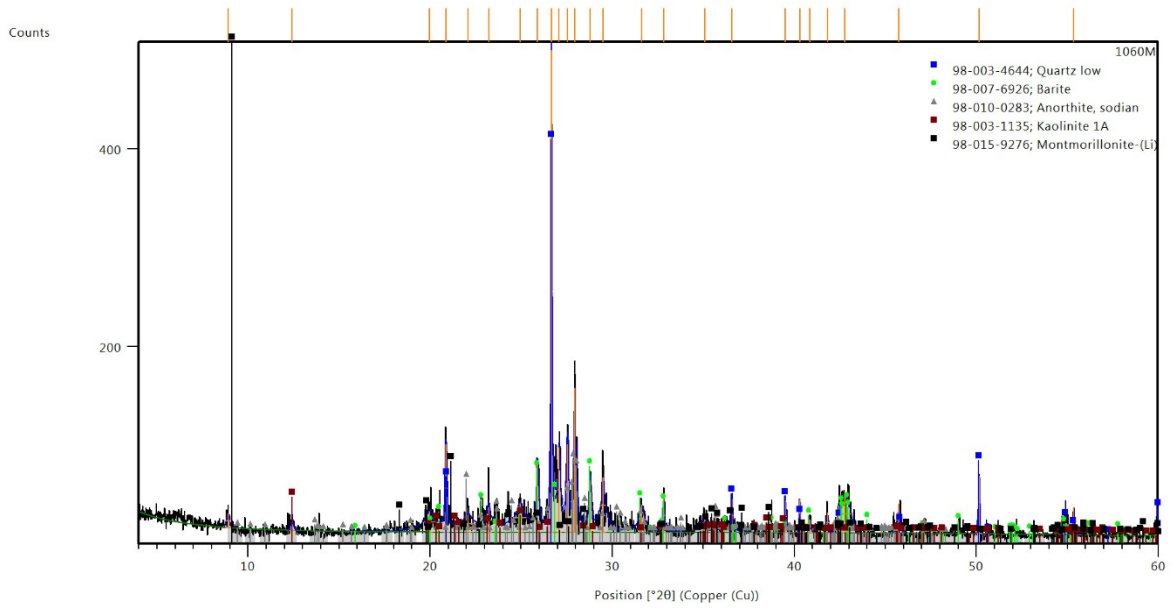
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 990-995 del Pozo Z.*



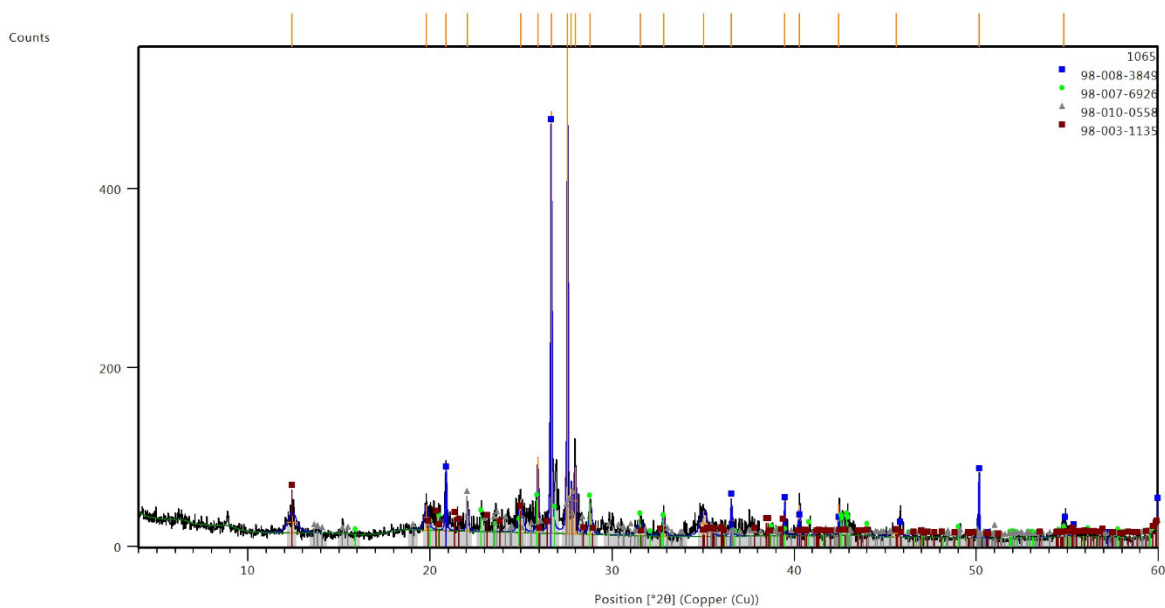
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1055-1060 m del Pozo Z.*



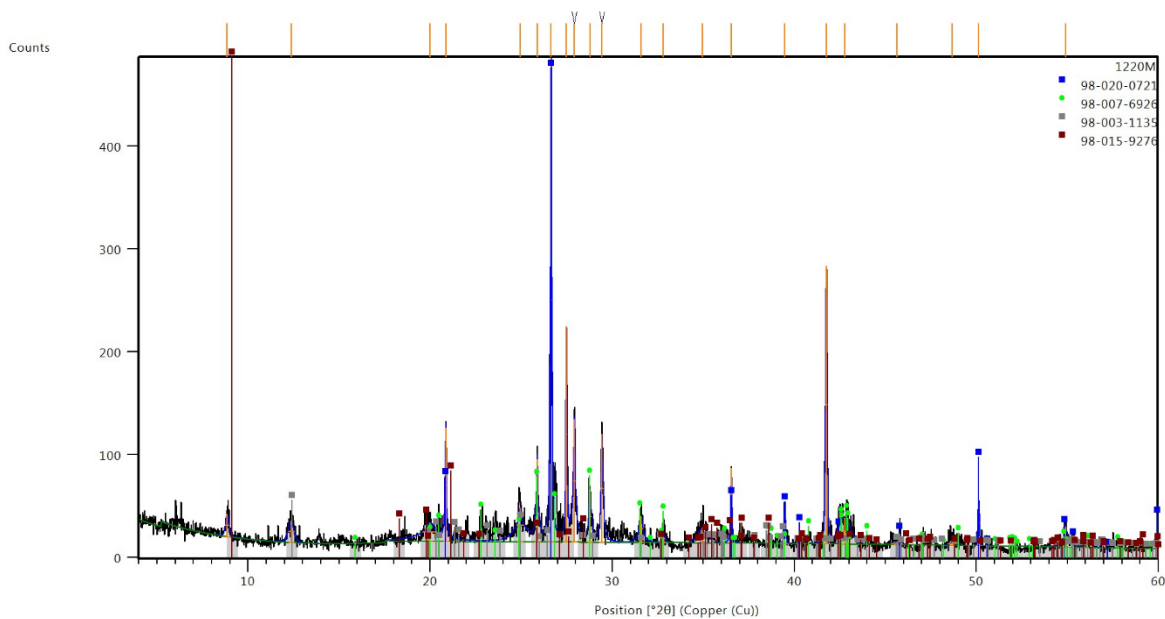
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1060-1065 m del Pozo Z.*



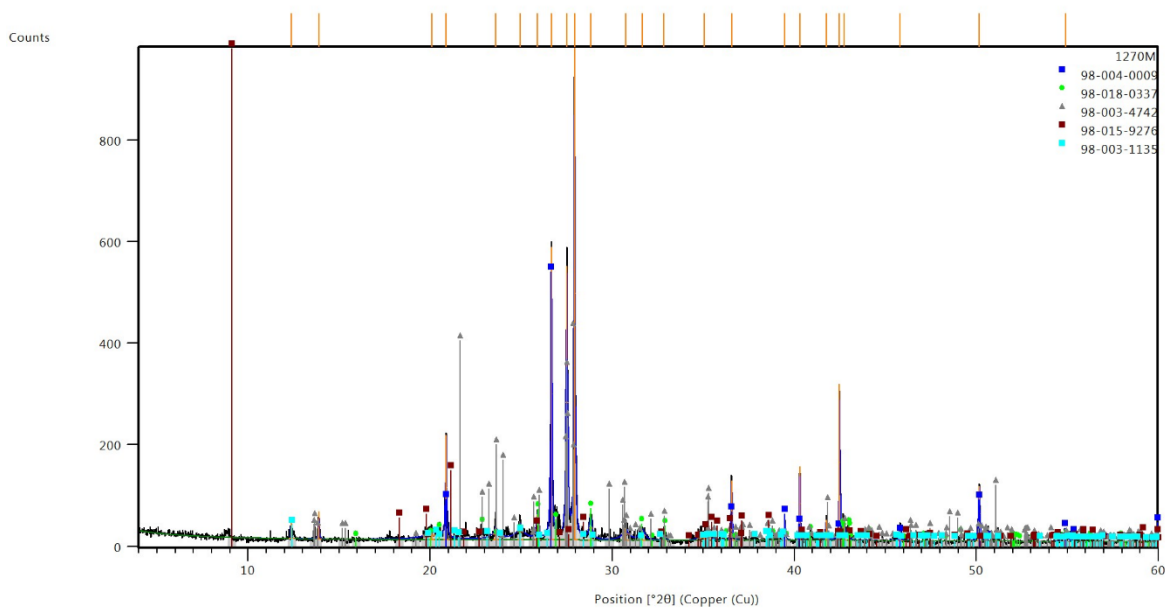
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1065-1070 m del Pozo Z.*



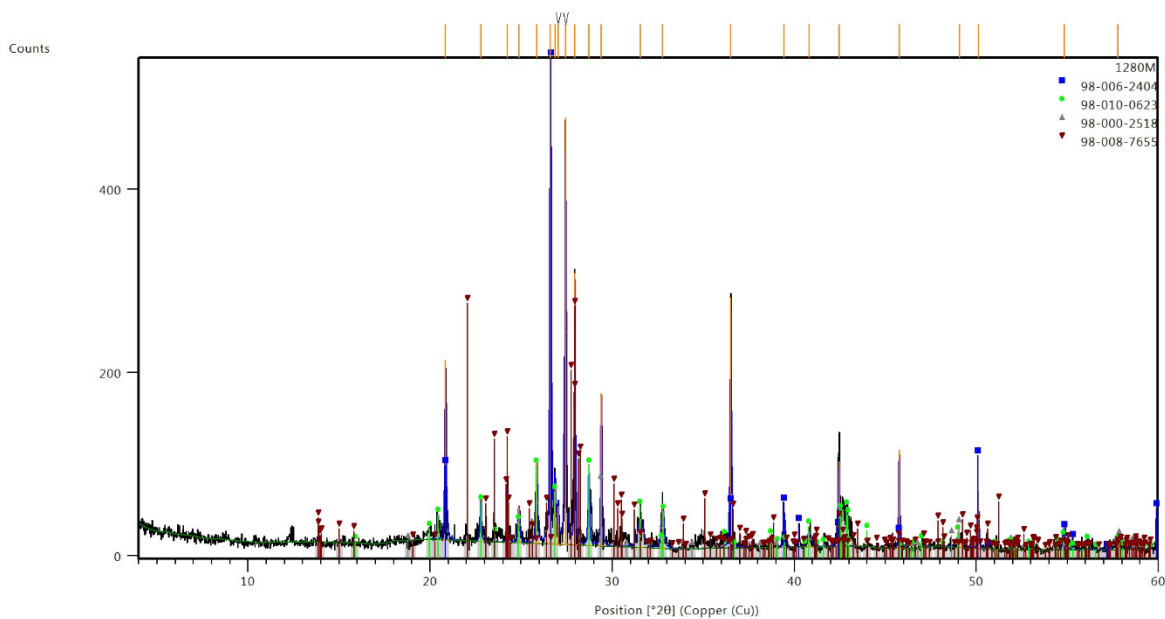
*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1220-1225 m del Pozo Z.*



*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1270-1275 m del Pozo Z.*



*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1280-1285 m del Pozo Z.*



*Difractograma de la muestra de canal del Intervalo 1295-1300 m del Pozo Z.*